

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AP

(11)Publication number : 2001-176518

(43)Date of publication of application : 29.06.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 11-354848

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

ISHIHARA TATSUKI

TAKITA YUSAKU

(22)Date of filing : 14.12.1999

(72)Inventor : TAMAO YOSHITAKA

KURODA KIYOSHI

YAMADA TAKASHI

ISHIHARA TATSUKI

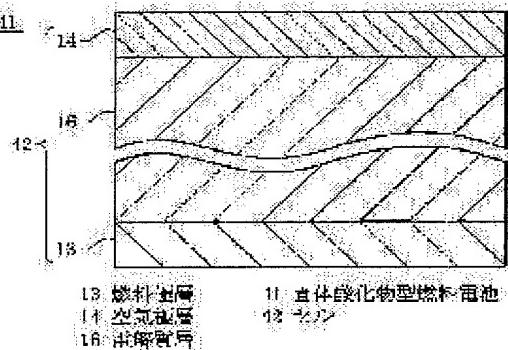
TAKITA YUSAKU

## (54) SOLID OXYDE-TYPE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the output of a fuel cell by lowering the air pole excess voltage by reducing the drop of the voltage in an air layer.

**SOLUTION:** An electrolytic layer 16 is held between a fuel pole layer 13 and an air pole layer 14 to form a cell 42, and the air pole layer is an oxide ion mixture conductor represented by a formula;  $\text{Ln}_{11-x}\text{Ln}_{2x}\text{A}_{1-y}\text{C}_{y}\text{O}_{3+d}$ . In the formula,  $\text{Ln}_1$  is one or both of La and Sm,  $\text{Ln}_2$  is one or both of Ba and Ca, A is one or both of Fe and Cu,  $0.5 < x < 1.0$ ,  $0 < y < 1.0$ , and  $-0.5 \leq d \leq 0.5$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-176518

(P2001-176518A)

(43)公開日 平成13年6月29日(2001.6.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 4/86  
8/02  
8/12

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86  
8/02  
8/12

チマコート<sup>®</sup>(参考)

T 5 H 0 1 8  
K 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-354848

(22)出願日

平成11年12月14日(1999.12.14)

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(71)出願人 594017606

石原 達己

大分県大分市鷺野959番地22号

(71)出願人 592051279

滝田 祐作

大分県大分市宮崎台3丁目4番33号

(74)代理人 100085372

弁理士 須田 正義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体酸化物型燃料電池

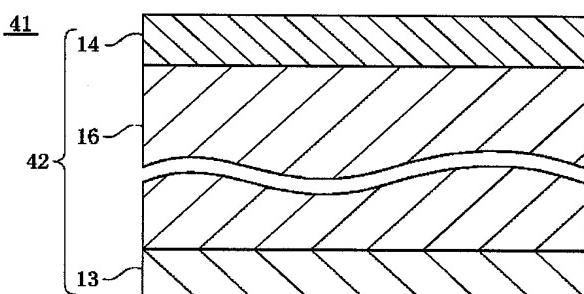
(57)【要約】

【課題】 空気極層における電圧降下を小さくして空気極過電圧を低くすることにより、燃料電池の出力特性を向上する。

【解決手段】 燃料極層13と空気極層14にて電解質層16を挟持することによりセル42が構成され、空気極層14が次の一般式(1)で表される酸化物イオン混合伝導体である。

$$L_{n11-x}L_{n2x}A_{1-y}C_0yO_{3+d} \quad \dots \dots (1)$$

但し、 $L_{n1}$ は $L_a$ 又は $S_m$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $L_{n2}$ は $B_a$ 又は $C_u$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $A$ は $F_e$ 又は $C_u$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $O$ 、 $0.5 < x < 1.0$ であり、 $0 < y < 1.0$ であり、 $-0.5 \leq d \leq 0.5$ である。



13 燃料極層 41 固体酸化物型燃料電池  
14 空気極層 42 セル  
16 電解質層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極層(13)と空気極層(14)にて電解質層(16)を挟持することによりセル(12)が構成された固体酸化物型燃料電池において、前記空気極層(14)が次の一般式(1)で表される酸化物イオン混合伝導体であることを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

$$L_{n11-x} L_{n2x} A_{1-y} C_o Y O_{3+d} \quad \dots \dots (1)$$

但し、 $L_{n1}$ は $L_a$ 又は $S_m$ のいずれか一方又は双方の元素； $L_{n2}$ は $B_a$ 又は $C_a$ のいずれか一方又は双方の元素； $A$ は $F_e$ 又は $C_u$ のいずれか一方又は双方の元素； $0.5 < x < 1.0$ ； $0 < y < 1.0$ ； $-0.5 \leq d \leq 0.5$ である。

【請求項2】  $0.5 \leq y \leq 0.95$ である請求項1記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項3】 燃料極層(13)と空気極層(14)にて電解質層(16)を挟持することによりセル(12)が構成された固体酸化物型燃料電池において、前記電解質層(16)が次の一般式(2)で表される酸化物イオン伝導体であり、

$$L_{n31-x-b-c} L_{n4x} L_{n1b} L_{n2c} G_{a1-y-z-f-g} C_{1y} C_{2z} C_{of} A_g O_{3+d} \dots \dots (2)$$

但し、 $L_{n3}$ は $L_a$ 、 $C_e$ 、 $P_r$ 、 $N_d$ 及び $S_m$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $L_{n4}$ は $S_r$ 、 $C_a$ 及び $B_a$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $L_{n1}$ は $L_a$ 又は $S_m$ のいずれか一方又は双方の元素； $L_{n2}$ は $B_a$ 又は $C_a$ のいずれか一方又は双方の元素； $C_1$ は $Mg$ 、 $A_i$ 及び $I_n$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $C_2$ は $C_o$ 、 $F_e$ 、 $N_i$ 及び $C_u$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $A$ は $F_e$ 又は $C_u$ のいずれか一方又は双方の元素； $0.05 \leq x \leq 0.3$ ； $0.01 \leq b \leq 0.2$ ； $0.01 \leq c \leq 0.2$ ； $0.025 \leq y \leq 0.29$ ； $0.01 \leq z \leq 0.15$ ； $0.005 \leq f \leq 0.1$ ； $0.005 \leq g \leq 0.1$ ； $0.07 \leq (x+b+c) \leq 0.45$ ； $0.02 \leq (b+c) \leq 0.15$ ； $0.045 \leq (y+z+f+g) \leq 0.45$ ； $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ ； $0.01 \leq (f+g) \leq 0.15$ ； $-0.5 \leq d \leq 0.5$ である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料極層と空気極層とにより電解質層を挟持して構成されたセルを有する固体酸化物型の燃料電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、この種の燃料電池として、 $Y_2O_3$ 安定化 $ZrO_2$ (YSZ)からなる固体電解質層と、この固体電解質層上に形成された $TiO_2$ 又は $CeO_2$ のいずれか一方又は双方を含むYSZからなる中間層と、この中間層上に形成された金属 $Ni$ 又は酸化 $Ni$ のいずれか一方又は双方と上記中間層を構成する物質との混合物

前記空気極層(14)が請求項1記載の一般式(1)で表される酸化物イオン混合伝導体であって、

前記電解質層(16)の前記空気極層(14)側の界面に中間層(16a)が形成されたことを特徴とする固体酸化物型燃料電池。

$L_{n31-x} L_{n4x} G_{a1-y-z} C_{1y} C_{2z} O_{3-d} \dots \dots (2)$   
但し、 $L_{n3}$ は $L_a$ 、 $C_e$ 、 $P_r$ 、 $N_d$ 及び $S_m$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $L_{n4}$ は $S_r$ 、 $C_a$ 及び $B_a$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $C_1$ は $Mg$ 、 $A_i$ 及び $I_n$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $C_2$ は $C_o$ 、 $F_e$ 、 $N_i$ 及び $C_u$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素； $0.05 \leq x \leq 0.3$ ； $0.025 \leq y \leq 0.29$ ； $0.01 \leq z \leq 0.15$ ； $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ ； $0.04 \leq d \leq 0.3$ である。

【請求項4】 中間層(16a)の厚さが $0.1 \sim 20 \mu m$ である請求項3記載の固体酸化物型燃料電池。

【請求項5】 中間層(16a)が次の一般式(3)で表される請求項3又は4記載の固体酸化物型燃料電池。

$$L_{n31-x-b-c} L_{n4x} L_{n1b} L_{n2c} G_{a1-y-z-f-g} C_{1y} C_{2z} C_{of} A_g O_{3+d} \dots \dots (3)$$

からなる燃料電極層とを含む燃料電池が開示されている(特開平7-254418号)。この燃料電池では、中間層中の $TiO_2$ や $CeO_2$ 等の電子導電性材料の働きにより、固体電解質層と燃料極層との界面の接触抵抗を下げることができる。即ち、中間層に電子導電性を持たせることにより、電解質層と燃料極層との電流パスを多くすることができる。この結果、発電効率の高い燃料電池を得ることができるようにになっている。

【0003】 一方、基板上に設けられた燃料極層、固体電極層及び空気極層からなる複数の単素子間がインタコネクタで電気的に接続されたセルを有し、このインタコネクタと空気極層との間に空気極層よりも緻密構造をなす緻密空気極層が設けられた燃料電池のセルが開示されている(特開平11-73976号)。この燃料電池のセルでは、インタコネクタの空気極層側との電気的な接触面積が増大し、インタコネクタの空気極層側との接触部分での電気抵抗が大幅に低減するようになり、内部抵抗が大幅に少なくなるので、発電能力を向上できるようになっている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来の特開平7-254418号公報に示された燃料電池では、固体電解質層と燃料極層との間の中間層により、固体電解質層と燃料極層との界面の接触抵抗を下げ、また特開平11-73976号公報に示された燃料電池のセルでは、インタコネクタと空気極層との間の緻密空気極層により、インタコネクタと空気極層との電気的な接触面積を増大させて電気抵抗を低減しているけれども、空気極層における電圧降下が依然として大きく、空気極過電圧

が高いため、未だ改善の余地があった。本発明の目的は、空気極層における電圧降下を小さくして空気極過電圧を低くすることにより、出力特性を向上することができる固体酸化物型燃料電池を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、図3に示すように、燃料極層13と空気極層14にて電解質層16を挟持することによりセル12が構成された固体酸化物型燃料電池の改良である。その特徴ある構成は、空気極層14が次の一般式(1)で表される酸化物イオン混合伝導体であるところにある。

$$L_{n11-x}L_{n2x}A_{1-y}C_{o}yO^{3+d} \quad \dots\dots(1)$$

但し、 $L_{n1}$ は $L_a$ 又は $S_m$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $L_{n2}$ は $B_a$ 又は $C_a$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $A$ は $F_e$ 又は $C_u$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $0.5 < x < 1.0$ であり、 $0 < y < 1.0$ であり、 $-0.5 \leq d \leq 0.5$ である。この請求項1に記載された固体酸化物が他燃料電池では、空気極層14の存在により空気中の酸素分子の原子化及びイオン化反応抵抗の低下が生じるため、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層14における電圧降下を小さくすることが可能となり、燃料電池11の出力特性を向上させることができる。また上記一般式(1)中の $y$ は $0.5 \leq y \leq 0.95$ であることが好ましい。

【0006】請求項3に係る発明は、図1に示すように、電解質層16が次の一般式(2)で表される酸化物イオン伝導体であり、空気極層14が上記請求項1記載の一般式(1)で表される酸化物イオン混合伝導体であって、電解質層16の空気極層14側の界面に中間層16

$$L_{n31-x-b-c}L_{n4x}L_{n1b}L_{n2c}G_{a1-y-z-f-g}C_{1y}C_{2z}C_{of}Ag_{O^{3+d}} \dots\dots(3)$$

但し、 $L_{n3}$ は $L_a$ 、 $C_e$ 、 $P_r$ 、 $N_d$ 及び $S_m$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $L_{n4}$ は $S_r$ 、 $C_a$ 及び $B_a$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $L_{n1}$ は $L_a$ 又は $S_m$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $L_{n2}$ は $B_a$ 又は $C_a$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $C1$ は $Mg$ 、 $A_i$ 及び $I_n$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $C2$ は $C_o$ 、 $F_e$ 、 $N_i$ 及び $C_u$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ であり、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ であり、 $0.01 \leq c \leq 0.2$ であり、 $0.025 \leq y \leq 0.29$ であり、 $0.01 \leq z \leq 0.15$ であり、 $0.005 \leq f \leq 0.1$ であり、 $0.005 \leq g \leq 0.1$ であり、 $0.07 \leq (x+b+c) \leq 0.45$ であり、 $0.02 \leq (b+c) \leq 0.15$ であり、 $0.045 \leq (y+z+f+g) \leq 0.45$ であり、 $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ であり、 $0.01 \leq (f+g) \leq 0.15$ であり、 $-0.5 \leq d \leq 0.5$ である。

$a$ が形成されたことを特徴とする。

$$L_{n31-x}L_{n4x}G_{a1-y-z}C_{1y}C_{2z}O^{3-d} \dots\dots(2)$$

但し、 $L_{n3}$ は $L_a$ 、 $C_e$ 、 $P_r$ 、 $N_d$ 及び $S_m$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $L_{n4}$ は $S_r$ 、 $C_a$ 及び $B_a$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $C1$ は $Mg$ 、 $A_i$ 及び $I_n$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $C2$ は $C_o$ 、 $F_e$ 、 $N_i$ 及び $C_u$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ であり、 $0.025 \leq y \leq 0.29$ であり、 $0.01 \leq z \leq 0.15$ であり、 $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ であり、 $0.04 \leq d \leq 0.3$ である。

【0007】この請求項3に記載された固体酸化物型燃料電池では、電解質層16ー空気極層14間の中間層16aの存在により空気極層14側での酸素分子のイオン化反応抵抗が低下するため、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。また中間層16aの存在により電解質層16と空気極層14との接触性が向上するため、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層14における電圧降下を小さくすることができるので、燃料電池11の出力特性を向上することができる。なお、本明細書において、「酸化物イオン伝導体」とは、電気伝導性の大部分を酸化物イオン伝導性が占める狭義の酸化物イオン伝導体を意味する。即ち、電子ーイオン混合伝導体又は酸化物イオン混合伝導体と呼ばれる、電子伝導性及び酸化物イオン伝導性の両方が大きな割合を占める材料を除く。

【0008】また、中間層16aの厚さは $0.1 \sim 2.0 \mu m$ であることが好ましい。更に、中間層16aは次の一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

$$L_{n11-x}L_{n2x}A_{1-y}C_{o}yO^{3+d} \dots\dots(1)$$

#### 【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明の第1の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1及び図2に示すように、固体酸化物型燃料電池11は水素ガス等の燃料に接する燃料極層13と、空気に接する多孔質の空気極層14と、燃料極層13と空気極層14との間に介装された電解質層16を備える。この燃料電池11は燃料極層13と空気極層14にて電解質層16を挟持することによりセル12が構成される。また電解質層16の空気極層14側の界面には中間層16aが形成される。上記空気極層14は次の一般式(1)で表される酸化物イオン混合伝導体である。

$$L_{n11-x}L_{n2x}A_{1-y}C_{o}yO^{3+d} \dots\dots(1)$$

但し、 $L_{n1}$ は $L_a$ 又は $S_m$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $L_{n2}$ は $B_a$ 又は $C_a$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $A$ は $F_e$ 又は $C_u$ のいずれか一方又は双方の元素である。

【0010】一般式(1)の $x$ は $L_{n2}$ の原子比であり、 $0.5$ を越え $1.0$ 未満の範囲に設定される。 $y$ は $C_o$

元素の原子比であり、 $x$ を越え1.0未満、好ましくは0.5以上0.95以下の範囲に設定される。 $x$ を0.5を越え1.0未満の範囲に限定し、 $y$ を0を越え1.0未満の範囲に限定したのは、上記範囲を外れると、焼結性変化によりガス通流が阻害され、空気極過電圧が上昇して、発電特性が低下するからである。なお、 $d$ は-0.5以上0.5以下の範囲に設定される。一般式(1)において酸素の原子比を $(3+d)$ で表示したが、これは酸素空孔の数が添加元素(A)の種類のみならず、温度、酸素分圧によっても変動し、酸素の原子比を正確に表示することが困難なためである。

【0011】また上記電解質層16は次の一般式(2)で表される酸化物イオン伝導体である。

$L_{n31-x}L_{n4x}Ga_{1-y-z}C1yC2zO_{3-d}$  .....(2)  
上記一般式(2)において、 $L_{n3}$ はランタノイド系希土類金属元素であり、 $L_a$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ 及び $Sm$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。 $L_{n4}$ はアルカリ土類金属であり、 $Sr$ ,  $Ca$ 及び $Ba$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。 $C1$ は非遷移金属であり、 $Mg$ ,  $Al$ 及び $In$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。 $C2$ は遷移金属であり、 $Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ 及び $Cu$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。即ち、本発明の電解質層はランタノイド・ガレート( $L_nGaO_{3-d}$ )を基本構造とし、これにアルカリ土類金属( $L_{n4}$ )、非遷移金属( $C1$ )及び遷移金属( $C2$ )の3種類の元素をドープした5元系( $L_{n3}+L_{n4}+Ga+C1+C2$ )の複合酸化物である。

【0012】また一般式(2)で表される電解質層16はペロブスカイト型結晶構造を有し、 $ABO_{3-d}$ で示されるペロブスカイト型結晶構造のAサイトを上記一般式(2)の $L_{n3}$ 元素及び $L_{n4}$ 元素が占め、Bサイトを $Ga$ 元素、 $C1$ 元素及び $C2$ 元素が占める。本来は3価金属が占めるAサイト及びBサイトの一部を2価金属(例え

$L_{n31-x-b-c}L_{n4x}L_{n1b}L_{n2c}Ga_{1-y-z-f-g}C1yC2zCo_fAgO_{3+d}$ .....(3)

上記一般式(3)において、 $L_{n3}$ は一般式(2)の $L_{n3}$ と同様に $L_a$ ,  $Ce$ ,  $Pr$ ,  $Nd$ 及び $Sm$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $L_{n4}$ は一般式(2)の $L_{n4}$ と同様に $Sr$ ,  $Ca$ 及び $Ba$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素である。 $L_{n1}$ は一般式(1)の $L_{n1}$ と同様に $L_a$ 又は $Sm$ のいずれか一方又は双方の元素であり、 $L_{n2}$ は一般式(1)の $L_{n2}$ と同様に $Ba$ 又は $Ca$ のいずれか一方又は双方の元素である。 $C1$ は一般式(2)の $C1$ と同様に $Mg$ ,  $Al$ 及び $In$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、 $C2$ は一般式(2)の $C2$ と同様に $Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ 及び $Cu$ からなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、更にAは一般式(1)のAと同様に $Fe$ 又は $Cu$ のいずれか一方又は双方の元素である。

【0016】一般式(3)の $x$ は一般式(2)の $x$ と同様に

ば、Aサイトを占める上記 $L_{n4}$ 元素、Bサイトを占める上記 $C1$ 元素)及び遷移金属(Bサイトを占める上記 $C2$ 元素)が占めることにより酸素空孔を生じ、この酸素空孔により酸化物イオン伝導性が現れる。従って、酸素原子数はこの酸素空孔の分だけ減少することになる。

【0013】一般式(2)の $x$ は $L_{n4}$ 元素の原子比であり、0.05以上0.3以下、好ましくは0.10以上0.25以下の範囲に設定される。 $y$ は $C1$ 元素の原子比であり、0.025以上0.29以下、好ましくは0.05以上0.2以下の範囲に設定される。 $z$ は $C2$ 元素の原子比であり、0.01以上0.15以下、好ましくは0.03以上0.1以下の範囲に設定される。 $(y+z)$ は0.035以上0.3以下、好ましくは0.10以上0.25以下の範囲に設定される。 $x$ を0.05以上0.3以下の範囲に限定したのは上記範囲を外れると電気伝導性が低下するためである。 $z$ を0.01以上0.15以下の範囲に限定したのは、 $z$ が増大するほど電気伝導性は高くなるが、イオン輸率(酸化物イオン伝導性の割合)が低下するため、上記範囲が最適な範囲となる。 $(y+z)$ を0.035以上0.3以下の範囲に限定したのは、 $(y+z)$ が大きくなるにつれて電気伝導性が高くなるが、イオン輸率が低下するため、上記範囲が最適な範囲となる。

【0014】なお、 $d$ は0.04～0.3の範囲に設定される。一般式(2)において酸素の原子比を $(3-d)$ で表示した(実際の酸素の原子比は3以下である。)が、これは酸素空孔の数が添加元素( $L_{n4}$ ,  $C1$ 及び $C2$ )の種類のみならず、温度、酸素分圧、 $C2$ 元素の種類及び量によっても変動し、酸素の原子比を正確に表示することが困難なためである。また $C2$ 元素として、 $Co$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ 又は $Cu$ を用いると、低温側(約650°C)でも高い電気伝導性を示す。

【0015】また中間層16aは次の一般式(3)で表される化合物である。

$L_{n4}Ga_{1-y-z-f-g}C1yC2zCo_fAgO_{3+d}$ .....(3)

$L_{n4}$ 元素の原子比であり、0.05以上0.3以下の範囲に設定される。 $y$ は一般式(2)の $y$ と同様に $C1$ 元素の原子比であり、0.025以上0.29以下の範囲に設定される。 $z$ は一般式(2)の $z$ と同様に $C2$ 元素の原子比であり、0.01以上0.15以下の範囲に設定される。 $(y+z)$ は一般式(2)の $(y+z)$ と同様に0.035以上0.3以下の範囲に設定される。 $x$ ,  $y$ ,  $z$ 及び $(y+z)$ を上記範囲に限定したのは、一般式(2)の場合と同様の理由に基づく。

【0017】一般式(3)の $b$ は $L_{n1}$ 元素の原子比であり、0.01以上0.2以下の範囲に設定され、 $c$ は $L_{n2}$ 元素の原子比であり、0.01以上0.2以下の範囲に設定される。 $f$ は $Co$ 元素の原子比であり、0.05以上0.1以下の範囲に設定され、 $g$ はA元素の原子比であり、0.005以上0.1以下の範囲に設定さ

伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例7とした。

<実施例8>空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>F<sub>0.25</sub>C<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例8とした。

<実施例9>空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>F<sub>0.25</sub>C<sub>0.9</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例9とした。

【0024】<実施例10>空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>F<sub>0.05</sub>C<sub>0.95</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例10とした。

<実施例11>空気極層がLa<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>F<sub>0.75</sub>C<sub>0.25</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例11とした。

<実施例12>空気極層がLa<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>F<sub>0.5</sub>C<sub>0.5</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例12とした。

【0025】<実施例13>空気極層がLa<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>F<sub>0.25</sub>C<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例13とした。

<実施例14>空気極層がLa<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>F<sub>0.1</sub>C<sub>0.9</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例14とした。

<実施例15>空気極層がLa<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>F<sub>0.05</sub>C<sub>0.95</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例15とした。

【0026】<実施例16～30>元素Ln<sub>2</sub>としてCaを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例16～30とした。

<実施例31～45>元素AとしてCuを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例31～45とした。

<実施例46～60>元素Ln<sub>2</sub>としてCaを用い、元素AとしてCuを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例46～60とした。

【0027】<実施例61～75>元素Ln<sub>1</sub>としてSmを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例46～60とした。

<実施例76～90>元素Ln<sub>1</sub>としてSmを用い、元

素Ln<sub>2</sub>としてCaを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例76～90とした。

<実施例91～105>元素Ln<sub>1</sub>としてSmを用い、元素AとしてCuを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例91～105とした。

<実施例105～120>元素Ln<sub>1</sub>としてSmを用い、元素Ln<sub>2</sub>としてCaを用い、元素AとしてCuを用いたことを除いて、実施例1～15と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを実施例105～120とした。

【0028】<比較例1>空気極層がLa<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>F<sub>0.1</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン混合伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例1とした。

<比較例2>空気極層がLa<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>F<sub>0.25</sub>C<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例2とした。

<比較例3>空気極層がLa<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>C<sub>0.1</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例3とした。

【0029】<比較例4>空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>F<sub>0.1</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例4とした。

<比較例5>空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>C<sub>0.1</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例5とした。

<比較例6>空気極層がBa<sub>1.0</sub>F<sub>0.1</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例6とした。

【0030】<比較例7>空気極層がBa<sub>1.0</sub>F<sub>0.25</sub>C<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例7とした。

<比較例8>空気極層がBa<sub>1.0</sub>C<sub>0.1</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを比較例8とした。

【0031】<比較例9～16>元素AとしてCuを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例9～16とした。

<比較例17～24>元素Ln<sub>2</sub>としてCaを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例17～24とした。

れる。また( $x + b + c$ )は0.07以上0.45以下に、( $b + c$ )は0.02以上0.15以下に、( $y + z + f + g$ )は0.045以上0.45以下に、( $y + z$ )は0.035以上0.3以下に、( $f + g$ )は0.01以上0.15以下にそれぞれ設定される。更にdは一般式(1)中のdと同様に-0.5以上0.5以下に設定される。上記b, c等をそれぞれ上記範囲に限定したのは、上記範囲を外れると、焼結性変化によりガス通流を阻害し、空気極過電圧が上昇して、発電特性が低下するからである。また中間層16aの厚さは0.1~20μmの範囲に設定されることが好ましく、1~10μmの範囲に設定されることが更に好ましい。中間層16aの厚さを0.1~20μmの範囲に限定したのは、0.1μm未満では薄すぎて中間層としての役割を果さず、20μmを越えると厚すぎて抵抗損が増大するからである。

【0018】更に燃料極層13はNi等の金属により構成されたり、又はNi-Y-S-Z等のサーメットにより構成されたり、或いはNiと一般式(4)で表される化合物との混合体により構成される。

Ce<sub>1-m</sub>C<sub>m</sub>O<sub>2</sub> .....(4)

上記一般式(4)において、CはSm, Gd, Y及びCaからなる群より選ばれた1種又は2種以上の元素であり、mはC元素の原子比であり、0.05~0.4、好ましくは0.1~0.3の範囲に設定される。Niと一般式(4)で表される化合物との体積比は(95:5)~(20:80)、好ましくは(90:10)~(40:60)の範囲に設定される。なお、図2の符号18は導電性を有する白金からなる集電体であり、多孔質の空気極層14上面に接するように設けられる。

【0019】このように構成された固体酸化物型燃料電池の動作を説明する。燃料極層13に接するように水素を流通させ、空気極層14に接するように空気を流通させ、この状態で燃料極層13-空気極層14間に負荷を電気的に接続すると、水素が燃料となりかつ空気が酸化剤となって、即ち燃料極層13が負極となりかつ空気極層14が正極となって、負荷に電流が流れる。このとき空気極層14側では酸素分子がイオン化されてO<sup>2-</sup>となり、この酸化物イオンが酸化物イオン伝導体である電解質層16中を移動することが重要である。本発明では中間層16aが電解質層16-空気極層14間に存在することにより、空気極層14側での酸素分子のイオン化反応抵抗が低下させられるので、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。また上記中間層16aの存在により、電解質層16と空気極層14との接触性が向上するので、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層14における電圧降下を小さくすることができるので、燃料電池11の出力特性を向上することができる。

【0020】図3は本発明の第2の実施の形態を示す。図3において図1と同一符号は同一部品を示す。この実

施の形態では、電解質層16の界面に中間層が形成されない。即ち、この燃料電池41では、電解質層16との界面に中間層を有しない空気極層14と、燃料極層13にて電解質層16を挟持することにより、セル42が構成される。上記以外は第1の実施の形態と同一に構成される。この固体酸化物型燃料電池41では、空気極層14の存在により空気中の酸素分子の原子化及びイオン化反応抵抗の低下が生じるため、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層14における電圧降下を小さくすることが可能となり、燃料電池41の出力特性を向上させることができる。

#### 【0021】

【実施例】次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

＜実施例1＞図1に示すように、直径が20mm、厚さが30μmの燃料極層13と、直径が40mm、厚さが250μmの電解質層16と、直径が20mm、厚さが35μmの空気極層14とを積層して円板状のセル12を形成した。このセル12の電解質層16の空気極層14側の界面には厚さ4μmの中間層16aを形成した。なお、電解質層16はLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3-d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であり、空気極層14はLa<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>F<sub>e</sub>0.75Co<sub>0.25</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン混合伝導体であった。また燃料極層13はNiとCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>という組成を有する化合物との混合体であった。上記燃料電池11のセル12を実施例1とした。

＜実施例2＞空気極層がLa<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>F<sub>e</sub>0.5Co<sub>0.5</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例2とした。

＜実施例3＞空気極層がLa<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>F<sub>e</sub>0.25Co<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例3とした。

【0022】＜実施例4＞空気極層がLa<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>F<sub>e</sub>0.1Co<sub>0.9</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例4とした。

＜実施例5＞空気極層がLa<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>F<sub>e</sub>0.05Co<sub>0.95</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例5とした。

＜実施例6＞空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>F<sub>e</sub>0.75Co<sub>0.25</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン伝導体であることを除いて、実施例1と同様にセルを形成した。このセルを実施例6とした。

【0023】＜実施例7＞空気極層がLa<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>F<sub>e</sub>0.5Co<sub>0.5</sub>O<sub>3+d</sub>という組成を有する酸化物イオン

	空気極用					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極過電圧 (V)	空気極層一 燃料極層間 の電圧(V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
実施例 1	La	Ba	0.55	Fe	0.25	0.5	0.11	0.74	370
2	La	Ba	0.55	Fe	0.5	0.5	0.07	0.78	390
3	La	Ba	0.55	Fe	0.75	0.5	0.042	0.808	404
4	La	Ba	0.55	Fe	0.9	0.5	0.051	0.799	400
5	La	Ba	0.55	Fe	0.95	0.5	0.07	0.78	390
6	La	Ba	0.75	Fe	0.25	0.5	0.1	0.75	375
7	La	Ba	0.75	Fe	0.5	0.5	0.05	0.8	400
8	La	Ba	0.75	Fe	0.75	0.5	0.033	0.817	409
9	La	Ba	0.75	Fe	0.9	0.5	0.04	0.81	405
10	La	Ba	0.75	Fe	0.95	0.5	0.06	0.79	395
11	La	Ba	0.95	Fe	0.25	0.5	0.115	0.735	368
12	La	Ba	0.95	Fe	0.5	0.5	0.067	0.783	392
13	La	Ba	0.95	Fe	0.75	0.5	0.039	0.811	406
14	La	Ba	0.95	Fe	0.9	0.5	0.048	0.802	401
15	La	Ba	0.95	Fe	0.95	0.5	0.064	0.786	393
16	La	Ca	0.55	Fe	0.25	0.5	0.12	0.73	365
17	La	Ca	0.55	Fe	0.5	0.5	0.082	0.768	384
18	La	Ca	0.55	Fe	0.75	0.5	0.045	0.805	403
19	La	Ca	0.55	Fe	0.9	0.5	0.055	0.795	398
20	La	Ca	0.55	Fe	0.95	0.5	0.075	0.775	388
21	La	Ca	0.75	Fe	0.25	0.5	0.113	0.737	369
22	La	Ca	0.75	Fe	0.5	0.5	0.052	0.798	399
23	La	Ca	0.75	Fe	0.75	0.5	0.038	0.812	406
24	La	Ca	0.75	Fe	0.9	0.5	0.046	0.804	402
25	La	Ca	0.75	Fe	0.95	0.5	0.065	0.785	393
26	La	Ca	0.95	Fe	0.25	0.5	0.117	0.733	367
27	La	Ca	0.95	Fe	0.5	0.5	0.071	0.779	390
28	La	Ca	0.95	Fe	0.75	0.5	0.043	0.807	404
29	La	Ca	0.95	Fe	0.9	0.5	0.053	0.797	399
30	La	Ca	0.95	Fe	0.95	0.5	0.069	0.781	391
31	La	Ba	0.55	Cu	0.25	0.5	0.15	0.7	350
32	La	Ba	0.55	Cu	0.5	0.5	0.072	0.778	389
33	La	Ba	0.55	Cu	0.75	0.5	0.051	0.799	400
34	La	Ba	0.55	Cu	0.9	0.5	0.055	0.795	398
35	La	Ba	0.55	Cu	0.95	0.5	0.081	0.769	385
36	La	Ba	0.75	Cu	0.25	0.5	0.14	0.71	355
37	La	Ba	0.75	Cu	0.5	0.5	0.069	0.781	391
38	La	Ba	0.75	Cu	0.75	0.5	0.049	0.801	401
39	La	Ba	0.75	Cu	0.9	0.5	0.053	0.797	399
40	La	Ba	0.75	Cu	0.95	0.5	0.079	0.771	386
41	La	Ba	0.95	Cu	0.25	0.5	0.118	0.732	366
42	La	Ba	0.95	Cu	0.5	0.5	0.072	0.778	389
43	La	Ba	0.95	Cu	0.75	0.5	0.044	0.806	403
44	La	Ba	0.95	Cu	0.9	0.5	0.051	0.799	400
45	La	Ba	0.95	Cu	0.95	0.5	0.069	0.781	391
46	La	Ca	0.55	Cu	0.25	0.5	0.16	0.69	345
47	La	Ca	0.55	Cu	0.5	0.5	0.09	0.76	380
48	La	Ca	0.55	Cu	0.75	0.5	0.055	0.795	398
49	La	Ca	0.55	Cu	0.9	0.5	0.062	0.788	394
50	La	Ca	0.55	Cu	0.95	0.5	0.079	0.771	386
51	La	Ca	0.75	Cu	0.25	0.5	0.145	0.705	353
52	La	Ca	0.75	Cu	0.5	0.5	0.071	0.779	390
53	La	Ca	0.75	Cu	0.75	0.5	0.052	0.798	399
54	La	Ca	0.75	Cu	0.9	0.5	0.059	0.791	396
55	La	Ca	0.75	Cu	0.95	0.5	0.085	0.765	383
56	La	Ca	0.95	Cu	0.25	0.5	0.12	0.73	365
57	La	Ca	0.95	Cu	0.5	0.5	0.079	0.771	386
58	La	Ca	0.95	Cu	0.75	0.5	0.05	0.8	400
59	La	Ca	0.95	Cu	0.9	0.5	0.059	0.791	396
60	La	Ca	0.95	Cu	0.95	0.5	0.076	0.774	387

<比較例25～32>元素L<sub>n</sub>2としてCaを用い、元素AとしてCuを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例25～32とした。

【0032】<比較例33～40>元素L<sub>n</sub>1としてSmを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例33～40とした。

<比較例41～48>元素L<sub>n</sub>1としてSmを用い、元素AとしてCuを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例41～48とした。

<比較例49～56>元素L<sub>n</sub>1としてSmを用い、元素L<sub>n</sub>2としてCaを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例49～56とした。

<比較例57～64>元素L<sub>n</sub>1としてSmを用い、元素L<sub>n</sub>2としてCaを用い、元素AとしてCuを用いたことを除いて、比較例1～8と同様にセルをそれぞれ形成した。これらのセルを比較例57～64とした。

【0033】<比較試験及び評価>図4に示すように、実施例1～120及び比較例1～64の各セル12の燃料極層13と空気極層14との間に第1回路21を接続

し、この回路21に0.01Ωの抵抗体24、5Vの直流電源25、電流計26及び開閉スイッチ27を直列に接続した。また電解質層16の側面に参照極28を付け、この参照極28と空気極層14との間に第2回路22を接続し、この第2回路22に第1電圧計31を接続した。更に燃料極層13と空気極層14との間に第3回路23を接続し、この第3回路23に第2電圧計32を接続した。

【0034】上記第1回路21に電流密度が0.5A/cm<sup>2</sup>の電流を流し、この電流を約40n秒の間隔で通電及び遮断を繰返し、上記電流を遮断した直後に、時間に依存して減衰する空気極層14－参照極28間の電圧を第1電圧計31により測定した。即ちカレントインターラプション法によって第1電圧計31により空気極過電圧V1を測定した。また電流密度が0.5A/cm<sup>2</sup>の電流を第1回路21に流したときの空気極層14－燃料極層13間の電圧を第2電圧計32により測定して、セル12の発電電力密度を測定した。上記測定結果を一般式(1)で表される空気極層14の元素L<sub>n</sub>1、L<sub>n</sub>2及びAと、x及びyと、電流密度とともに表1～表4に示す。

【0035】

【表1】

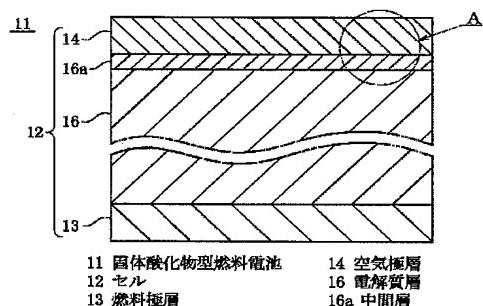
	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極 過電圧 (V)	空気極層一 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
比較例 1	La	Ba	0.5	Fe	0	0.5	0.362	0.488	244
2	La	Ba	0.5	Fe	0.75	0.5	0.28	0.57	285
3	La	Ba	0.5	Fe	1.0	0.5	0.32	0.53	265
4	La	Ba	0.75	Fe	0	0.5	0.285	0.565	283
5	La	Ba	0.75	Fe	1.0	0.5	0.34	0.51	255
6	La	Ba	1.0	Fe	0	0.5	0.328	0.522	261
7	La	Ba	1.0	Fe	0.75	0.5	0.276	0.574	287
8	La	Ba	1.0	Fe	1.0	0.5	0.351	0.499	250
9	La	Ba	0.5	Cu	0	0.5	0.375	0.475	238
10	La	Ba	0.5	Cu	0.75	0.5	0.286	0.564	282
11	La	Ba	0.5	Cu	1.0	0.5	0.316	0.534	267
12	La	Ba	0.75	Cu	0	0.5	0.295	0.555	278
13	La	Ba	0.75	Cu	1.0	0.5	0.345	0.505	253
14	La	Ba	1.0	Cu	0	0.5	0.342	0.508	254
15	La	Ba	1.0	Cu	0.75	0.5	0.29	0.56	280
16	La	Ba	1.0	Cu	1.0	0.5	0.362	0.488	244
17	La	Ca	0.5	Fe	0	0.5	0.368	0.482	241
18	La	Ca	0.5	Fe	0.75	0.5	0.286	0.564	282
19	La	Ca	0.5	Fe	1.0	0.5	0.321	0.529	265
20	La	Ca	0.75	Fe	0	0.5	0.295	0.555	278
21	La	Ca	0.75	Fe	1.0	0.5	0.351	0.499	250
22	La	Ca	1.0	Fe	0	0.5	0.336	0.514	257
23	La	Ca	1.0	Fe	0.75	0.5	0.289	0.561	281
24	La	Ca	1.0	Fe	1.0	0.5	0.382	0.468	234
25	La	Ca	0.5	Cu	0	0.5	0.386	0.464	232
26	La	Ca	0.5	Cu	0.75	0.5	0.295	0.555	278
27	La	Ca	0.5	Cu	1.0	0.5	0.332	0.518	259
28	La	Ca	0.75	Cu	0	0.5	0.312	0.538	269
29	La	Ca	0.75	Cu	1.0	0.5	0.362	0.488	244
30	La	Ca	1.0	Cu	0	0.5	0.358	0.494	247
31	La	Ca	1.0	Cu	0.75	0.5	0.296	0.554	277
32	La	Ca	1.0	Cu	1.0	0.5	0.392	0.458	229
33	Sm	Ba	0.5	Fe	0	0.5	0.397	0.453	227
34	Sm	Ba	0.5	Fe	0.75	0.5	0.315	0.535	268
35	Sm	Ba	0.5	Fe	1.0	0.5	0.355	0.495	248
36	Sm	Ba	0.75	Fe	0	0.5	0.32	0.53	265
37	Sm	Ba	0.75	Fe	1.0	0.5	0.375	0.475	238
38	Sm	Ba	1.0	Fe	0	0.5	0.363	0.487	244
39	Sm	Ba	1.0	Fe	0.75	0.5	0.311	0.539	270
40	Sm	Ba	1.0	Fe	1.0	0.5	0.386	0.464	232
41	Sm	Ba	0.5	Cu	0	0.5	0.41	0.44	220
42	Sm	Ba	0.5	Cu	0.75	0.5	0.321	0.529	265
43	Sm	Ba	0.5	Cu	1.0	0.5	0.351	0.499	250
44	Sm	Ba	0.75	Cu	0	0.5	0.33	0.52	260
45	Sm	Ba	0.75	Cu	1.0	0.5	0.38	0.47	235
46	Sm	Ba	1.0	Cu	0	0.5	0.377	0.473	237
47	Sm	Ba	1.0	Cu	0.75	0.5	0.325	0.525	263
48	Sm	Ba	1.0	Cu	1.0	0.5	0.397	0.453	227
49	Sm	Ca	0.5	Fe	0	0.5	0.403	0.447	224
50	Sm	Ca	0.5	Fe	0.75	0.5	0.321	0.529	265

【0038】

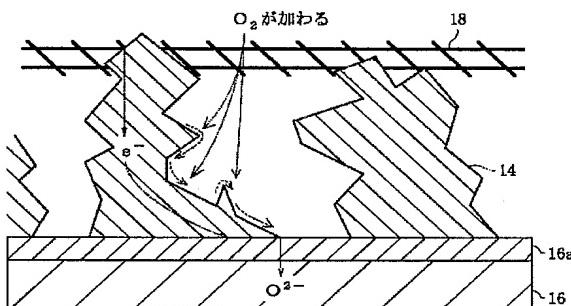
【表4】

	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極 過電圧 (V)	空気極層一 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )	
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y					
実施例	61	Sm	Ba	0.55	Fe	0.25	0.5	0.133	0.717	359
	62	Sm	Ba	0.55	Fe	0.5	0.5	0.093	0.757	379
	63	Sm	Ba	0.55	Fe	0.75	0.5	0.065	0.785	393
	64	Sm	Ba	0.55	Fe	0.9	0.5	0.074	0.776	388
	65	Sm	Ba	0.55	Fe	0.95	0.5	0.093	0.757	379
	66	Sm	Ba	0.75	Fe	0.25	0.5	0.123	0.727	364
	67	Sm	Ba	0.75	Fe	0.5	0.5	0.073	0.777	389
	68	Sm	Ba	0.75	Fe	0.75	0.5	0.056	0.794	397
	69	Sm	Ba	0.75	Fe	0.9	0.5	0.063	0.787	394
	70	Sm	Ba	0.75	Fe	0.95	0.5	0.083	0.767	384
	71	Sm	Ba	0.95	Fe	0.25	0.5	0.138	0.712	356
	72	Sm	Ba	0.95	Fe	0.5	0.5	0.09	0.76	380
	73	Sm	Ba	0.95	Fe	0.75	0.5	0.062	0.788	394
	74	Sm	Ba	0.95	Fe	0.9	0.5	0.071	0.779	390
	75	Sm	Ba	0.95	Fe	0.95	0.5	0.087	0.763	382
	76	Sm	Ca	0.55	Fe	0.25	0.5	0.143	0.707	354
	77	Sm	Ca	0.55	Fe	0.5	0.5	0.105	0.745	373
	78	Sm	Ca	0.55	Fe	0.75	0.5	0.068	0.782	391
	79	Sm	Ca	0.55	Fe	0.9	0.5	0.078	0.772	386
	80	Sm	Ca	0.55	Fe	0.95	0.5	0.098	0.752	376
	81	Sm	Ca	0.75	Fe	0.25	0.5	0.136	0.714	357
	82	Sm	Ca	0.75	Fe	0.5	0.5	0.075	0.775	388
	83	Sm	Ca	0.75	Fe	0.75	0.5	0.061	0.789	395
	84	Sm	Ca	0.75	Fe	0.9	0.5	0.069	0.781	391
	85	Sm	Ca	0.75	Fe	0.95	0.5	0.088	0.762	381
	86	Sm	Ca	0.95	Fe	0.25	0.5	0.14	0.71	355
	87	Sm	Ca	0.95	Fe	0.5	0.5	0.094	0.756	378
	88	Sm	Ca	0.95	Fe	0.75	0.5	0.066	0.784	392
	89	Sm	Ca	0.95	Fe	0.9	0.5	0.076	0.774	387
	90	Sm	Ca	0.95	Fe	0.95	0.5	0.092	0.758	379
	91	Sm	Ba	0.55	Cu	0.25	0.5	0.173	0.677	339
	92	Sm	Ba	0.55	Cu	0.5	0.5	0.095	0.755	378
	93	Sm	Ba	0.55	Cu	0.75	0.5	0.074	0.776	388
	94	Sm	Ba	0.55	Cu	0.9	0.5	0.078	0.772	386
	95	Sm	Ba	0.55	Cu	0.95	0.5	0.104	0.746	373
	96	Sm	Ba	0.75	Cu	0.25	0.5	0.163	0.687	344
	97	Sm	Ba	0.75	Cu	0.5	0.5	0.092	0.758	379
	98	Sm	Ba	0.75	Cu	0.75	0.5	0.072	0.778	389
	99	Sm	Ba	0.75	Cu	0.9	0.5	0.076	0.774	387
	100	Sm	Ba	0.75	Cu	0.95	0.5	0.102	0.748	374
	101	Sm	Ba	0.95	Cu	0.25	0.5	0.141	0.709	355
	102	Sm	Ba	0.95	Cu	0.5	0.5	0.095	0.755	378
	103	Sm	Ba	0.95	Cu	0.75	0.5	0.067	0.783	392
	104	Sm	Ba	0.95	Cu	0.9	0.5	0.074	0.776	388
	105	Sm	Ba	0.95	Cu	0.95	0.5	0.092	0.758	379
	106	Sm	Ca	0.55	Cu	0.25	0.5	0.183	0.667	334
	107	Sm	Ca	0.55	Cu	0.5	0.5	0.113	0.737	369
	108	Sm	Ca	0.55	Cu	0.75	0.5	0.078	0.772	386
	109	Sm	Ca	0.55	Cu	0.9	0.5	0.085	0.765	383
	110	Sm	Ca	0.55	Cu	0.95	0.5	0.102	0.748	374
	111	Sm	Ca	0.75	Cu	0.25	0.5	0.168	0.682	341
	112	Sm	Ca	0.75	Cu	0.5	0.5	0.094	0.756	378
	113	Sm	Ca	0.75	Cu	0.75	0.5	0.075	0.775	388
	114	Sm	Ca	0.75	Cu	0.9	0.5	0.082	0.768	384
	115	Sm	Ca	0.75	Cu	0.95	0.5	0.108	0.742	371
	116	Sm	Ca	0.95	Cu	0.25	0.5	0.143	0.707	354
	117	Sm	Ca	0.95	Cu	0.5	0.5	0.102	0.748	374
	118	Sm	Ca	0.95	Cu	0.75	0.5	0.073	0.777	389
	119	Sm	Ca	0.95	Cu	0.9	0.5	0.082	0.768	384
	120	Sm	Ca	0.95	Cu	0.95	0.5	0.099	0.751	376

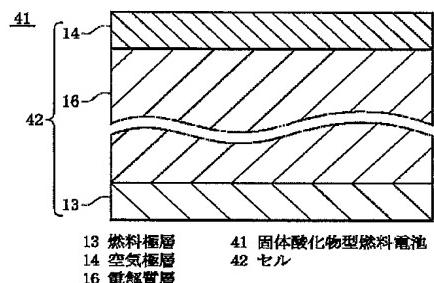
【図1】



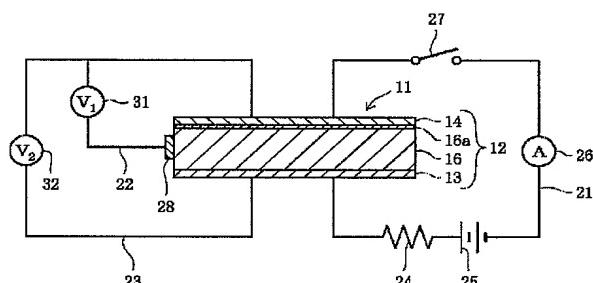
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72) 発明者 玉生 良孝

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 黒田 潔

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山田 喬

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 石原 達己

大分県大分市鶴野959番地22号

(72) 発明者 滝田 祐作

大分県大分市宮崎台3丁目4番33号

Fターム(参考) 5H018 AA06 EE13 HH03 HH05

5H026 AA06 EE13 HH03 HH05

	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極過電圧 (V)	空気極層— 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
比較例51	Sm	Ca	0.5	Fe	1.0	0.5	0.356	0.494	247
52	Sm	Ca	0.75	Fe	0	0.5	0.33	0.52	260
53	Sm	Ca	0.75	Fe	1.0	0.5	0.386	0.464	232
54	Sm	Ca	1.0	Fe	0	0.5	0.371	0.479	240
55	Sm	Ca	1.0	Fe	0.75	0.5	0.324	0.526	263
56	Sm	Ca	1.0	Fe	1.0	0.5	0.417	0.433	217
57	Sm	Ca	0.5	Cu	0	0.5	0.421	0.429	215
58	Sm	Ca	0.5	Cu	0.75	0.5	0.33	0.52	260
59	Sm	Ca	0.5	Cu	1.0	0.5	0.367	0.483	242
60	Sm	Ca	0.75	Cu	0	0.5	0.347	0.503	252
61	Sm	Ca	0.75	Cu	1.0	0.5	0.397	0.453	227
62	Sm	Ca	1.0	Cu	0	0.5	0.391	0.459	230
63	Sm	Ca	1.0	Cu	0.75	0.5	0.331	0.519	260
64	Sm	Ca	1.0	Cu	1.0	0.5	0.427	0.423	212

【0039】表1～表4から明らかなように、比較例1～64では空気極過電圧が高く、かつ空気極層—燃料極層間の電圧及び発電電力密度が低かった。これらに対し実施例1～120では空気極過電圧が低くなり、かつ空気極層—燃料極層間の電圧及び発電電力密度が高くなつた。これにより実施例1～120の方が比較例1～64より空気極層における電圧降下が小さくなり、燃料電池の出力特性が向上することが判つた。

#### 【0040】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、燃料極層と空気極層にて電解質層を挟持することによりセルを構成し、空気極層が酸化物イオン混合伝導体であるので、空気極層の存在により空気中の酸素分子の原子化及びイオン化反応抵抗の低下が生じ、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層における電圧降下を小さくすることが可能となり、燃料電池の出力特性を向上させることができる。

【0041】また電解質層が酸化物イオン伝導体であり、空気極層が酸化物イオン混合伝導体であつて、電解質層の空気極層側の界面に中間層を形成すれば、電解質層—空気極層間の中間層の存在により空気極層側での酸素分子のイオン化反応抵抗が低下するため、酸素分子のイオン化が促進され、空気極過電圧が減少すると考えられる。また中間層の存在により電解質層と空気極層との

接触性が向上するため、空気極過電圧が減少すると考えられる。この結果、空気極層における電圧降下を小さくすることができるので、燃料電池の出力特性を向上することができる。更に中間層の厚さを0.1～20μmの範囲に設定したり、或いは中間層を一般式( $L_{n3}^{1-x-b-c} L_{n4x}^{1-y-z-f-g} C_{1y}^{1-y} C_{2z}^{2z} C_{fA}^{fA} g^{O3+d}$ )で表される組成とすれば、上記効果をより顕著に奏すことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明第1実施形態の固体酸化物型燃料電池を示す要部断面構成図。

【図2】図1のA部拡大断面図。

【図3】本発明の第2実施形態を示す図1に対応する断面図。

【図4】実施例及び比較例の燃料電池の空気極過電圧等を評価するためのカレントインターラップション法の回路模式図。

#### 【符号の説明】

- 1 1, 4 1 固体酸化物型燃料電池
- 1 2, 4 2 セル
- 1 3 燃料極層
- 1 4 空気極層
- 1 6 電解質層
- 1 6 a 中間層

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The solid acid ghost mold fuel cell characterized by said air electrode layer (14) being the oxide ion mixed conductor expressed with the following general formula (1) in the solid acid ghost mold fuel cell with which the cel (12) was constituted by pinching an electrolyte layer (16) by the fuel electrode layer (13) and the air electrode layer (14).

$\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}_{2x}\text{A}_1\text{-y}\text{CoyO}_{3+d}$  .... (1), however  $\text{Ln}_1$  is [ element; A of either Ba or calcium and both sides of element;  $\text{Ln}_2$  of either La or Sm and both sides ] element;  $0.5 < x < 1.0$ ;  $0 < y < 1.0$ ;  $-0.5 \leq d \leq 0.5$  of either Fe or Cu and both sides.

[Claim 2] The solid acid ghost mold fuel cell according to claim 1 which is  $0.5 \leq y \leq 0.95$ .

[Claim 3] In the solid acid ghost mold fuel cell with which the cel (12) was constituted by pinching an electrolyte layer (16) by the fuel electrode layer (13) and the air electrode layer (14) Said electrolyte layer (16) is the oxide ion conductor expressed with the following general formula (2). The solid acid ghost mold fuel cell which said air electrode layer (14) is the oxide ion mixed conductor expressed with a general formula (1) according to claim 1, and is characterized by forming an interlayer (16a) in the interface by the side of said air electrode layer (14) of said electrolyte layer (16).

$\text{Ln}_{31-x}\text{Ln}_{4x}\text{Ga}_1\text{-y}\text{-z}\text{C}_1\text{y}\text{C}_2\text{zO}_{3-d}$  .... (2) -- however  $\text{Ln}_3$  La, Ce, Pr, Nd And one sort chosen from the group which consists of Sm  $\text{Ln}_4$  Or two or more sorts of elements; Sr, calcium And one sort chosen from the group which consists of Ba C1 Or two or more sorts of elements; Mg, aluminum And one sort chosen from the group which consists of In Or two or more sorts of elements; C2 is one sort chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu, or two sorts or more of element;  $0.05 \leq x \leq 0.3$ ;  $0.025 \leq y \leq 0.29$ ;  $0.01 \leq z \leq 0.15$ ;  $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ ;  $0.04 \leq d \leq 0.3$ .

[Claim 4] The solid acid ghost mold fuel cell according to claim 3 whose thickness of an interlayer (16a) is 0.1-20 micrometers.

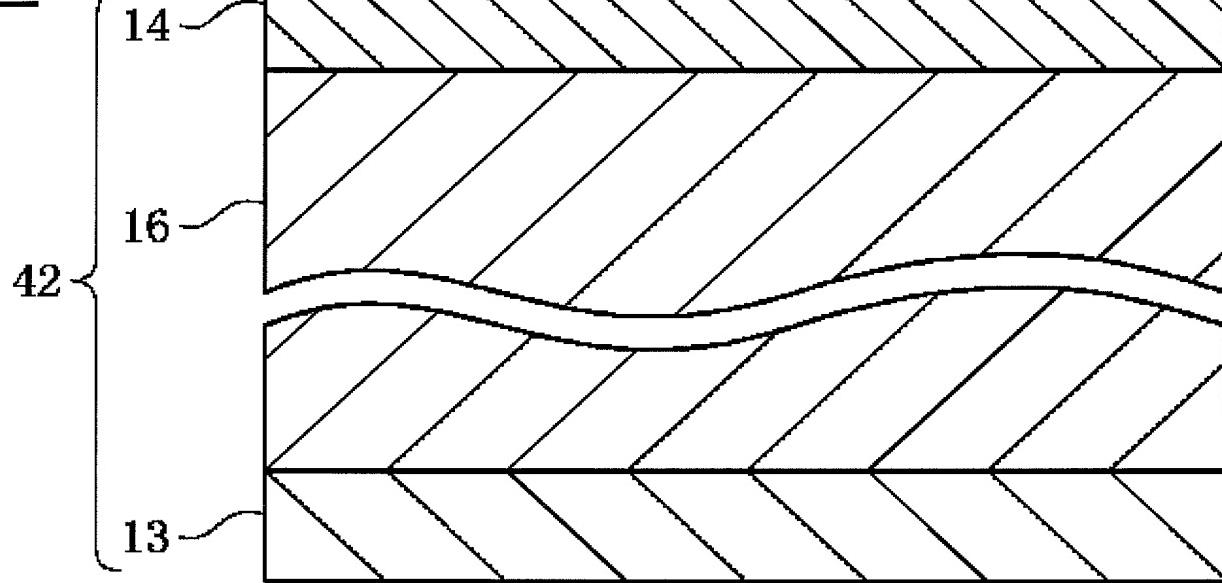
[Claim 5] The solid acid ghost mold fuel cell according to claim 3 or 4 with which an interlayer (16a) is expressed with the following general formula (3).

$\text{Ln}_{31-x-b-c}\text{Ln}_{4x}\text{Ln}_1\text{b}\text{Ln}_2\text{c}\text{Ga}_1\text{-y}\text{-z}\text{-f}\text{-g}\text{C}_1\text{y}\text{C}_2\text{zCofAgO}_{3+d}$  -- (3) -- however  $\text{Ln}_3$  La, Ce, Pr, Nd And one sort chosen from the group which consists of Sm  $\text{Ln}_4$  Or two or more sorts of elements; Sr, calcium And one sort chosen from the group which consists of Ba  $\text{Ln}_1$  Or two or more sorts of elements; La Or either of Sm  $\text{Ln}_2$  Or both elements; Ba Or either of calcium C1 Or both elements; Mg, aluminum And one sort chosen from the group which consists of In C2 Or two or more sorts of elements; Co, Fe, nickel And one sort chosen from the group which consists of Cu A Or two or more sorts of elements; Fe Or either of the Cu(s) Or both

element;  $0.05 \leq x \leq 0.3$ ;  $0.01 \leq b \leq 0.2$ ;  $0.01 \leq c \leq 0.2$ ;  $0.025 \leq y \leq 0.29$ ;  $0.01 \leq z \leq 0.15$ ;  $0.005 \leq f \leq 0.1$ ;  $0.005 \leq g \leq 0.1$ ;  $(x+b+c) \leq 0.45$ ;  $0.02 \leq (b+c)$  It is  $\leq 0.15$ ;  $0.045 \leq (y+z+f+g) \leq 0.45$ ;  $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ ;  $0.01 \leq (f+g) \leq 0.15$ ;  $-0.5 \leq d \leq 0.5$ .

[Translation done.]

41



13 燃料極層

14 空気極層

16 電解質層

41 固体酸化物型燃料電池

42 セル

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the fuel cell of the solid acid ghost mold which has the cel constituted by pinching an electrolyte layer by the fuel electrode layer and the air electrode layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell which contains the fuel electrode layer which consists of mixture with the matter which constitutes the interlayer who consists of YSZ including either or the both sides of TiO<sub>2</sub> or CeO<sub>2</sub> formed on the solid-electrolyte layer which consists of 2OY3 stabilization ZrO<sub>2</sub> (YSZ), and this solid-electrolyte layer, and either or the both sides and the above-mentioned interlayer of the metal nickel formed on this interlayer or Oxidation nickel as the former and this kind of a fuel cell is indicated (JP,7-254418,A). In this fuel cell, the contact resistance of the interface of a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer can be lowered by work of the electronic conductivity ingredient of the TiO<sub>2</sub> and the CeO<sub>2</sub> grade in an interlayer. That is, the current pass of an electrolyte layer and a fuel electrode layer can be made [ many ] by giving an interlayer electronic conductivity. Consequently, a fuel cell with high generating efficiency can be obtained now.

[0003] It has the cel to which between two or more single components which consist of the fuel electrode layer, solid state electrode layer, and air electrode layer which were prepared on the substrate on the other hand was electrically connected by the interconnector, and the cel of the fuel cell with which the precise air electrode layer which makes precise structure rather than an air electrode layer between this interconnector and air electrode layer was prepared is indicated (JP,11-73976,A). In the cel of this fuel cell, since the electric touch area by the side of the air electrode layer of an interconnector increases, the electric resistance in the contact part by the side of the air electrode layer of an interconnector comes to decrease sharply and internal resistance decreases sharply, generation-of-electrical-energy capacity can be improved.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, in the fuel cell shown in above-mentioned conventional JP,7-254418,A In the cel of the fuel cell which lowered the contact resistance of the interface of a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer, and was shown to JP,11-73976,A by the interlayer between a solid electrolyte layer and a fuel electrode layer Although the electric touch area of an interconnector and an air electrode layer was increased and electric resistance was reduced by the precise air electrode layer between an interconnector and an air electrode layer, the voltage drop in an air electrode layer was still large, and since the air pole overvoltage was high, there was still room of an improvement. The purpose of this invention is by making small the voltage drop in an air electrode layer, and making an air pole overvoltage low to offer the solid acid ghost mold fuel cell which can improve output characteristics.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Invention concerning claim 1 is amelioration of the solid acid ghost mold fuel cell with which the cel 12 was constituted by pinching the electrolyte layer 16 by the fuel electrode layer 13 and the air electrode layer 14, as shown in drawing 3. The place whose air electrode layer 14 is the oxide ion mixed conductor expressed with the following general formula (1) has the characteristic configuration.

Ln<sub>1-x</sub>Ln<sub>2</sub>xA<sub>1-y</sub>CoyO<sub>3+d</sub> .... Ln<sub>2</sub> is the element of either Ba or calcium and both sides, it is the element of either La or Sm and both sides, and they are [ A is the element of either Fe or Cu and both sides, and (1), however Ln<sub>1</sub> are 0.5 < x < 1.0, are 0 < y < 1.0, and ] -0.5 <= d <= 0.5. Since atomization of the oxygen molecule in air and the fall of ionization reaction resistance arise [ the solid acid ghost indicated by this claim 1 ] by existence of an air electrode layer 14 in other fuel cells, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases.

Consequently, it can become possible to make small the voltage drop in an air electrode layer 14, and the output characteristics of a fuel cell 11 can be raised. Moreover, as for y in the above-mentioned general formula (1), it is desirable that it is  $0.5 \leq y \leq 0.95$ .

[0006] The electrolyte layer 16 is the oxide ion conductor expressed with the following general formula (2), an air electrode layer 14 is the oxide ion mixed conductor expressed with the general formula (1) of the claim 1 above-mentioned publication, and invention concerning claim 3 is characterized by forming interlayer 16a in the interface by the side of the air electrode layer 14 of the electrolyte layer 16, as shown in drawing 1.

$\text{Ln}_{31-x}\text{Ln}_{4x}\text{Ga}_{1-y}\text{zC1yC2zO}_3\text{-d}$  .... (2), however  $\text{Ln}(s)_3$  are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of La, Ce, Pr, Nd, and Sm.  $\text{Ln}(s)_4$  are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Sr, calcium, and Ba. C1 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Mg, aluminum, and In. C2 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu, is  $0.05 \leq x \leq 0.3$ , is  $0.025 \leq y \leq 0.29$ , is  $0.01 \leq z \leq 0.15$ , is  $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ , and is  $0.04 \leq d \leq 0.3$ .

[0007] With the solid acid ghost mold fuel cell indicated by this claim 3, since ionization reaction resistance of the oxygen molecule by the side of an air electrode layer 14 falls by existence of interlayer 16a between the electrolyte layer 16-air electrode layers 14, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Moreover, since the contact nature of the electrolyte layer 16 and an air electrode layer 14 improves by existence of interlayer 16a, it is thought that an air pole overvoltage decreases. Consequently, since the voltage drop in an air electrode layer 14 can be made small, the output characteristics of a fuel cell 11 can be improved. In addition, in this specification, an "oxide ion conductor" means the oxide ion conductor in a narrow sense with which oxide ion conductivity occupies most electrical conductivity. That is, both the electronic conduction nature called an electronic-ion mixed conductor or an oxide ion mixed conductor and oxide ion conductivity remove the ingredient which accounts for a big rate.

[0008] Moreover, as for the thickness of interlayer 16a, it is desirable that it is 0.1-20 micrometers. Furthermore, as for interlayer 16a, it is desirable that it is the compound expressed with the following general formula (3).

$\text{Ln}_{31-x-b-c}\text{Ln}_{4x}\text{Ln}_{1b}\text{Ln}_{2c}\text{Ga}_{1-y-z-f-gC1yC2zCoAgO}_3\text{+d}$  -- (3) -- however  $\text{Ln}(s)_3$  are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of La, Ce, Pr, Nd, and Sm.  $\text{Ln}(s)_4$  are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Sr, calcium, and Ba. Ln1 is the element of either La or Sm and both sides, and Ln2 is the element of either Ba or calcium and both sides. C1 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Mg, aluminum, and In. C2 is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of Co, Fe, nickel, and Cu. A is the element of either Fe or Cu and both sides, and is  $0.05 \leq x \leq 0.3$ . It is  $0.01 \leq b \leq 0.2$ , is  $0.01 \leq c \leq 0.2$ , and is  $0.025 \leq y \leq 0.29$ . It is  $0.01 \leq z \leq 0.15$ , is  $0.005 \leq f \leq 0.1$ , and is  $0.005 \leq g \leq 0.1$ . It is  $0.07 \leq (x+b+c) \leq 0.45$ , is  $0.02 \leq (b+c) \leq 0.15$ , is  $0.045 \leq (y+z+f+g) \leq 0.45$ , is  $0.035 \leq (y+z) \leq 0.3$ , is  $0.01 \leq (f+g) \leq 0.15$ , and is  $-0.5 \leq d \leq 0.5$ .

[0009]

[Embodiment of the Invention] Next, the gestalt of operation of the 1st of this invention is explained based on a drawing. As shown in drawing 1 and drawing 2, the solid acid ghost mold fuel cell 11 is equipped with the electrolyte layer 16 infixing between the fuel electrode layer 13 which touches fuels, such as hydrogen gas, the air electrode layer 14 of the porosity which touches air, and a fuel electrode layer 13 and an air electrode layer 14. A cel 12 is constituted when this fuel cell 11 pinches the electrolyte layer 16 by the fuel electrode layer 13 and the air electrode layer 14. Moreover, interlayer 16a is formed in the interface by the side of the air electrode layer 14 of the electrolyte layer 16. The above-mentioned air electrode layer 14 is an oxide ion mixed conductor expressed with the following general formula (1).

$\text{Ln}_{11-x}\text{Ln}_{2x}\text{A1-yCoyO}_3\text{+d}$  .... (1), however Ln1 are the elements of either La or Sm and both sides, Ln2 is the element of either Ba or calcium and both sides, and A is the element of either Fe or Cu and both sides.

[0010] x of a general formula (1) is the atomic ratio of Ln2, exceeds 0.5 and is set as less than 1.0 range. y is the atomic ratio of Co element, exceeds 0 and is preferably set as or more 0.5 0.95 or less range less than 1.0. 0.5 was exceeded, x was limited to less than 1.0 range, 0 was exceeded and y was limited to less than 1.0 range because gas conduction would be checked by degree-of-sintering change, an air pole overvoltage would rise and a generation-of-electrical-energy property would fall, if it separated from the above-mentioned range. In addition, d is set as or more -0.5 0.5 or less range. Although the atomic ratio of oxygen was displayed by (3+d) in the general formula (1), this is because it is difficult to change the number of oxygen holes not only by the class of alloying element (A) but by temperature and oxygen tension, and to display the atomic ratio of oxygen correctly.

[0011] Moreover, the above-mentioned electrolyte layer 16 is an oxide ion conductor expressed with the following

general formula (2).

$\text{Ln}3\text{-xLn}4\text{xGa1-y-zC1yC2zO3-d}$  .... In the (2) above-mentioned general formula (2),  $\text{Ln}3$  is a lanthanoids system rare earth metal element, and are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ , and  $\text{Sm}$ .  $\text{Ln}4$  is alkaline earth metal and are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{Sr}$ , calcium, and  $\text{Ba}$ .  $\text{C1}$  is non-transition metals and is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{Mg}$ , aluminum, and  $\text{In}$ .  $\text{C2}$  is transition metals and is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ , nickel, and  $\text{Cu}$ . That is, the electrolyte layer of this invention is the multiple oxide of the 5 yuan system ( $\text{Ln}3+\text{Ln}4+\text{Ga}+\text{C1}+\text{C2}$ ) which made lanthanoids gallate ( $\text{LnGaO}_3\text{-d}$ ) basic structure, and doped three kinds of elements, alkaline earth metal ( $\text{Ln}4$ ), non-transition metals ( $\text{C1}$ ), and transition metals ( $\text{C2}$ ), to this.

[0012] Moreover, the electrolyte layer 16 expressed with a general formula (2) has a perovskite mold crystal structure,  $\text{Ln}3$  element of the above-mentioned general formula (2) and  $\text{Ln}4$  element occupy A site of the perovskite mold crystal structure shown by  $\text{ABO}_3\text{-d}$ , and  $\text{Ga}$  element,  $\text{C1}$  element, and  $\text{C2}$  element occupy B site. Originally, when divalent metal (for example, the  $\text{Ln}4$  above-mentioned element which occupies A site, the  $\text{C1}$  above-mentioned element which occupies B site), and transition metals (the  $\text{C2}$  above-mentioned element which occupies B site) occupy a part of A site which trivalent metal occupies, and B site, an oxygen hole is produced and oxide ion conductivity appears by this oxygen hole. Therefore, as for an oxygen atomic number, only the part of this oxygen hole will decrease.

[0013]  $x$  of a general formula (2) is the atomic ratio of  $\text{Ln}4$  element, and is preferably set as or more 0.10 0.25 or less range 0.3 or less [ 0.05 or more ].  $y$  is the atomic ratio of  $\text{C1}$  element and is preferably set as or more 0.05 0.2 or less range 0.29 or less [ 0.025 or more ].  $z$  is the atomic ratio of  $\text{C2}$  element and is preferably set as or more 0.03 0.1 or less range 0.15 or less [ 0.01 or more ].  $(y+z)$  is preferably set as or more 0.10 0.25 or less range 0.3 or less [ 0.035 or more ].  $x$  was limited to or more 0.05 0.3 or less range for electrical conductivity falling, when it separated from the above-mentioned range. Electrical conductivity becomes high so that, as for having limited  $z$  to or more 0.01 0.15 or less range,  $z$  increases, but since the ion transference number (oxide ion conductivity comparatively) falls, the above-mentioned range turns into optimal range. Electrical conductivity becomes high as  $(y+z)$  becomes large, but since the ion transference number falls, having limited  $(y+z)$  to or more 0.035 or less 0.3 range becomes the range where the above-mentioned range is the optimal.

[0014] In addition,  $d$  is set as the range of 0.04-0.3. a general formula (2) -- setting -- the atomic ratio of oxygen -- (3-d) -- having displayed (the atomic ratio of actual oxygen being three or less.) -- this is because it is difficult to change the number of oxygen holes not only with the class of alloying element ( $\text{Ln}4$ ,  $\text{C1}$ , and  $\text{C2}$ ) but with the class and amount of temperature, oxygen tension, and  $\text{C2}$  element, and to display the atomic ratio of oxygen correctly. Moreover, as  $\text{C2}$  element, when  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ , nickel, or  $\text{Cu}$  is used, electrical conductivity high also at a low temperature side (about 650 degrees C) is shown.

[0015] Moreover, interlayer 16a is a compound expressed with the following general formula (3).

$\text{Ln}3\text{-x-b-cLn}4\text{xLn}1\text{bLn}2\text{cGa1-y-z-f-gC1yC2zCofAgO3+d}$  -- In the (3) above-mentioned general formula (3)  $\text{Ln}(s)3$  are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ , and  $\text{Sm}$  like  $\text{Ln}3$  of a general formula (2), and  $\text{Ln}(s)4$  are one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{Sr}$ , calcium, and  $\text{Ba}$  like  $\text{Ln}4$  of a general formula (2).  $\text{Ln}1$  is the element of either  $\text{La}$  or  $\text{Sm}$  and both sides like  $\text{Ln}1$  of a general formula (1), and  $\text{Ln}2$  is the element of either  $\text{Ba}$  or calcium and both sides like  $\text{Ln}2$  of a general formula (1).  $\text{C1}$  is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{Mg}$ , aluminum, and  $\text{In}$  like  $\text{C1}$  of a general formula (2),  $\text{C2}$  is one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which consists of  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ , nickel, and  $\text{Cu}$  like  $\text{C2}$  of a general formula (2), and  $A$  is the element of either  $\text{Fe}$  or  $\text{Cu}$  and both sides like  $A$  of a general formula (1) further.

[0016]  $x$  of a general formula (3) is the atomic ratio of  $\text{Ln}4$  element like  $x$  of a general formula (2), and is set as or more 0.05 0.3 or less range.  $y$  is the atomic ratio of  $\text{C1}$  element like  $y$  of a general formula (2), and is set as or more 0.025 0.29 or less range.  $z$  is the atomic ratio of  $\text{C2}$  element like  $z$  of a general formula (2), and is set as or more 0.01 0.15 or less range.  $(y+z)$  is set as or more 0.035 0.3 or less range like  $(y+z)$  of a general formula (2). Having limited to  $x$ ,  $y$  and  $z$ , and  $(y+z)$  the above-mentioned range is based on the same reason as the case of a general formula (2).

[0017]  $b$  of a general formula (3) is the atomic ratio of  $\text{Ln}1$  element, and it is set as or more 0.01 0.2 or less range, and  $c$  is the atomic ratio of  $\text{Ln}2$  element and is set as or more 0.01 0.2 or less range.  $f$  is the atomic ratio of  $\text{Co}$  element, and it is set as or more 0.005 0.1 or less range, and  $g$  is the atomic ratio of  $A$  element and is set as or more 0.005 0.1 or less range. 0.45 or less [ moreover  $(x+b+c)$ , / 0.07 or more ] --  $(b+c)$  -- 0.15 or less [ 0.02 or more ] -- or less [ 0.045 or more ] to 0.45,  $(y+z)$  is set or less [ 0.035 or more ] to 0.3, and  $(f+g)$  is set for  $(y+z+f+g)$  by 0.15 or less [ 0.01 or more ], respectively. Furthermore,  $d$  is set or less [ -0.5 or more ] to 0.5 like  $d$  in a general formula (1). Above  $b$  and  $c$

etc. was limited to the above-mentioned range, respectively because gas conduction would be checked by degree-of-sintering change, an air pole overvoltage would rise and a generation-of-electrical-energy property would fall, if it separated from the above-mentioned range. Moreover, as for the thickness of interlayer 16a, it is desirable to be set as the range of 0.1-20 micrometers, and it is still more desirable to be set as the range which is 1-10 micrometers. The thickness of interlayer 16a was limited to the range of 0.1-20 micrometers because it would be too thick and resistance loss would increase in less than 0.1 micrometers, if it was too thin, and a role of an interlayer was not played but 20 micrometers was exceeded.

[0018] Furthermore, a fuel electrode layer 13 is constituted by metals, such as nickel, is constituted by cermets, such as nickel-YSZ, or is constituted by the mixture with the compound expressed with nickel and a general formula (4). Ce<sub>1-m</sub>CmO<sub>2</sub> .... one sort or two sorts or more of elements chosen from the group which C becomes from Sm, Gd, Y, and calcium in the (4) above-mentioned general formula (4) -- it is -- m -- the atomic ratio of C element -- it is -- 0.05 to 0.4 -- it is preferably set as the range of 0.1-0.3. the volume ratio with the compound expressed with nickel and a general formula (4) - (95:5) (20:80) -- it is preferably set as the range of - (90:10) (40:60). In addition, the sign 18 of drawing 2 is a charge collector which consists of platinum which has conductivity, and it is prepared so that air electrode layer 14 porous top face may be touched.

[0019] Thus, actuation of the constituted solid acid ghost mold fuel cell is explained. If hydrogen is circulated so that a fuel electrode layer 13 may be touched, air is circulated so that an air electrode layer 14 may be touched, and a load is electrically connected between the fuel electrode layer 13-air electrode layers 14 in this condition, hydrogen will serve as a fuel, air will serve as an oxidizer, a fuel electrode layer 13 will serve as a negative electrode, and an air electrode layer 14 will serve as a positive electrode, and a current will flow for a load. At this time, it is important in an air electrode layer 14 side that an oxygen molecule is ionized, become O<sub>2-</sub> and this oxide ion moves in the inside of the electrolyte layer 16 which is an oxide ion conductor. Since ionization reaction resistance of the oxygen molecule by the side of an air electrode layer 14 is reduced when interlayer 16a exists between the electrolyte layer 16-air electrode layers 14 in this invention, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Moreover, it is thought that an air pole overvoltage decreases by existence of the above-mentioned interlayer 16a since the contact nature of the electrolyte layer 16 and an air electrode layer 14 improves. Consequently, since the voltage drop in an air electrode layer 14 can be made small, the output characteristics of a fuel cell 11 can be improved.

[0020] Drawing 3 shows the gestalt of operation of the 2nd of this invention. In drawing 3, the same sign as drawing 1 shows the same components. An interlayer is not formed in the interface of the electrolyte layer 16 with the gestalt of this operation. That is, a cel 42 consists of this fuel cell 41 by pinching the electrolyte layer 16 by the air electrode layer 14 which does not have an interlayer in an interface with the electrolyte layer 16, and the fuel electrode layer 13. It is constituted identically to the gestalt of the 1st operation except the above. With this solid acid ghost mold fuel cell 41, since atomization of the oxygen molecule in air and the fall of ionization reaction resistance arise by existence of an air electrode layer 14, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Consequently, it can become possible to make small the voltage drop in an air electrode layer 14, and the output characteristics of a fuel cell 41 can be raised.

[0021]

[Example] Next, the example of this invention is explained in detail with the example of a comparison. As shown in <example 1> drawing 1, the electrolyte layer 16 40mm and whose thickness are 250 micrometers, and the diameter carried out [ the fuel electrode layer 13 whose diameter is 20mm and whose thickness is 30 micrometers, and the diameter / 20mm and thickness ] the laminating of the air electrode layer 14 which is 35 micrometers, and the disc-like cel 12 was formed. With a thickness of 4 micrometers interlayer 16a was formed in the interface by the side of the air electrode layer 14 of the electrolyte layer 16 of this cel 12. In addition, the electrolyte layer 16 was an oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3-d</sub>, and the air electrode layer 14 was an oxide ion mixed conductor which has the presentation La<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>3+d</sub>. Moreover, the fuel electrode layer 13 was the mixture of nickel and the compound which has the presentation of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>. The cel 12 of the above-mentioned fuel cell 11 was made into the example 1.

The <example 2> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 2.

The <example 3> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 3.

[0022] The <example 4> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 4.

The <example 5> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.45</sub>Ba<sub>0.55</sub>Fe<sub>0.05</sub>Co<sub>0.95</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 5.

The <example 6> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 6.

[0023] The <example 7> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 7.

The <example 8> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 8.

The <example 9> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 9.

[0024] The <example 10> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.05</sub>Co<sub>0.95</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 10.

The <example 11> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.75</sub>Co<sub>0.25</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 11.

The <example 12> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 12.

[0025] The <example 13> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 13.

The <example 14> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 14.

The <example 15> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.05</sub>Ba<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>Co<sub>0.95</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 15.

[0026] Except for having used calcium as a <examples 16-30> element Ln2, the cel was formed like examples 1-15, respectively. These cels were made into examples 16-30.

Except for having used Cu as a <examples 31-45> element A, the cel was formed like examples 1-15, respectively. These cels were made into examples 31-45.

Except for having used Cu as an element A, the cel was formed like examples 1-15, respectively, using calcium as a <examples 46-60> element Ln2. These cels were made into examples 46-60.

[0027] Except for having used Sm as a <examples 61-75> element Ln1, the cel was formed like examples 1-15, respectively. These cels were made into examples 46-60.

Except for having used calcium as an element Ln2, the cel was formed like examples 1-15, respectively, using Sm as a <examples 76-90> element Ln1. These cels were made into examples 76-90.

Except for having used Cu as an element A, the cel was formed like examples 1-15, respectively, using Sm as a <examples 91-105> element Ln1. These cels were made into examples 91-105.

Except for having used Cu as an element A, the cel was formed like examples 1-15, respectively, using calcium as an element Ln2, using Sm as a <examples 105-120> element Ln1. These cels were made into examples 105-120.

[0028] The <example 1 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion mixed conductor which has the presentation La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.0</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 1 of a comparison.

The <example 2 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 2 of a comparison.

The <example 3 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>Co<sub>1.0</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 3 of a comparison.

[0029] The <example 4 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Fe<sub>1.0</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 4 of a comparison.

The <example 5 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation La<sub>0.25</sub>Ba<sub>0.75</sub>Co<sub>1.0</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 5 of a comparison.

The <example 6 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation Ba<sub>1.0</sub>Fe<sub>1.0</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 6 of a comparison.

[0030] The <example 7 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation Ba<sub>1.0</sub>Fe<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 7 of a

comparison.

The <example 8 of comparison> air electrode layer formed the cel like the example 1 except for being the oxide ion conductor which has the presentation Ba<sub>1.0</sub>Co<sub>1.0</sub>O<sub>3+d</sub>. This cel was made into the example 8 of a comparison.

[0031] Except for having used Cu as a <examples 9-16 of comparison> element A, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively. These cels were made into the examples 9-16 of a comparison.

Except for having used calcium as a <examples 17-24 of comparison> element Ln2, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively. These cels were made into the examples 17-24 of a comparison.

Except for having used Cu as an element A, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively, using calcium as a <examples 25-32 of comparison> element Ln2. These cels were made into the examples 25-32 of a comparison.

[0032] Except for having used Sm as a <examples 33-40 of comparison> element Ln1, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively. These cels were made into the examples 33-40 of a comparison.

Except for having used Cu as an element A, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively, using Sm as a <examples 41-48 of comparison> element Ln1. These cels were made into the examples 41-48 of a comparison.

Except for having used calcium as an element Ln2, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively, using Sm as a <examples 49-56 of comparison> element Ln1. These cels were made into the examples 49-56 of a comparison.

Except for having used Cu as an element A, the cel was formed like the examples 1-8 of a comparison, respectively, using calcium as an element Ln2, using Sm as a <examples 57-64 of comparison> element Ln1. These cels were made into the examples 57-64 of a comparison.

[0033] As shown in <comparative study and evaluation> drawing 4 , the 1st circuit 21 was connected between the fuel electrode layer 13 of each cel 12 of examples 1-120 and the examples 1-64 of a comparison, and the air electrode layer 14, and DC power supply 25, the ammeter 26, and open/close switch 27 of the 0.01-ohm resistors 24 and 5V were connected to the serial in this circuit 21. Moreover, the reference pole 28 was attached in the side face of the electrolyte layer 16, the 2nd circuit 22 was connected between this reference pole 28 and air electrode layer 14, and the 1st voltmeter 31 was connected to this 2nd circuit 22. Furthermore, the 3rd circuit 23 was connected between the fuel electrode layer 13 and the air electrode layer 14, and the 2nd voltmeter 32 was connected to this 3rd circuit 23.

[0034] The electrical potential difference between the air electrode layer 14- reference poles 28 decreased depending on time amount immediately after current density's repeating a sink for the current of 0.5 A/cm<sup>2</sup>, repeating energization and cutoff for this current at intervals of about 40n second in the 1st circuit 21 of the above, and intercepting the above-mentioned current was measured with the 1st voltmeter 31. That is, the air pole overvoltage V1 was measured the 1st voltmeter 31 by the current interruption method. Moreover, the electrical potential difference between the air electrode layer 14-fuel electrode layers 13 when current density passes the current of 0.5 A/cm<sup>2</sup> in the 1st circuit 21 was measured with the 2nd voltmeter 32, and the generated output consistency of a cel 12 was measured. The above-mentioned measurement result is shown with the elements Ln1 and Ln2 of the air electrode layer 14 expressed with a general formula (1), and x and y in Table 1 - 4 with current density. [ A, and ]

[0035]

[Table 1]

	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極過電圧 (V)	空気極層－ 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
実施例 1	La	Ba	0.55	Fe	0.25	0.5	0.11	0.74	370
2	La	Ba	0.55	Fe	0.5	0.5	0.07	0.78	390
3	La	Ba	0.55	Fe	0.75	0.5	0.042	0.808	404
4	La	Ba	0.55	Fe	0.9	0.5	0.051	0.799	400
5	La	Ba	0.55	Fe	0.95	0.5	0.07	0.78	390
6	La	Ba	0.75	Fe	0.25	0.5	0.1	0.75	375
7	La	Ba	0.75	Fe	0.5	0.5	0.05	0.8	400
8	La	Ba	0.75	Fe	0.75	0.5	0.033	0.817	409
9	La	Ba	0.75	Fe	0.9	0.5	0.04	0.81	405
10	La	Ba	0.75	Fe	0.95	0.5	0.06	0.79	395
11	La	Ba	0.95	Fe	0.25	0.5	0.115	0.735	368
12	La	Ba	0.95	Fe	0.5	0.5	0.067	0.783	392
13	La	Ba	0.95	Fe	0.75	0.5	0.039	0.811	406
14	La	Ba	0.95	Fe	0.9	0.5	0.048	0.802	401
15	La	Ba	0.95	Fe	0.95	0.5	0.064	0.786	393
16	La	Ca	0.55	Fe	0.25	0.5	0.12	0.73	365
17	La	Ca	0.55	Fe	0.5	0.5	0.082	0.768	384
18	La	Ca	0.55	Fe	0.75	0.5	0.045	0.805	403
19	La	Ca	0.55	Fe	0.9	0.5	0.055	0.795	398
20	La	Ca	0.55	Fe	0.95	0.5	0.075	0.775	388
21	La	Ca	0.75	Fe	0.25	0.5	0.113	0.737	369
22	La	Ca	0.75	Fe	0.5	0.5	0.052	0.798	399
23	La	Ca	0.75	Fe	0.75	0.5	0.038	0.812	406
24	La	Ca	0.75	Fe	0.9	0.5	0.046	0.804	402
25	La	Ca	0.75	Fe	0.95	0.5	0.065	0.785	393
26	La	Ca	0.95	Fe	0.25	0.5	0.117	0.733	367
27	La	Ca	0.95	Fe	0.5	0.5	0.071	0.779	390
28	La	Ca	0.95	Fe	0.75	0.5	0.043	0.807	404
29	La	Ca	0.95	Fe	0.9	0.5	0.053	0.797	399
30	La	Ca	0.95	Fe	0.95	0.5	0.069	0.781	391
31	La	Ba	0.55	Cu	0.25	0.5	0.15	0.7	350
32	La	Ba	0.55	Cu	0.5	0.5	0.072	0.778	389
33	La	Ba	0.55	Cu	0.75	0.5	0.051	0.799	400
34	La	Ba	0.55	Cu	0.9	0.5	0.055	0.795	398
35	La	Ba	0.55	Cu	0.95	0.5	0.081	0.769	385
36	La	Ba	0.75	Cu	0.25	0.5	0.14	0.71	355
37	La	Ba	0.75	Cu	0.5	0.5	0.069	0.781	391
38	La	Ba	0.75	Cu	0.75	0.5	0.049	0.801	401
39	La	Ba	0.75	Cu	0.9	0.5	0.053	0.797	399
40	La	Ba	0.75	Cu	0.95	0.5	0.079	0.771	386
41	La	Ba	0.95	Cu	0.25	0.5	0.118	0.732	366
42	La	Ba	0.95	Cu	0.5	0.5	0.072	0.778	389
43	La	Ba	0.95	Cu	0.75	0.5	0.044	0.806	403
44	La	Ba	0.95	Cu	0.9	0.5	0.051	0.799	400
45	La	Ba	0.95	Cu	0.95	0.5	0.069	0.781	391
46	La	Ca	0.55	Cu	0.25	0.5	0.16	0.69	345
47	La	Ca	0.55	Cu	0.5	0.5	0.09	0.76	380
48	La	Ca	0.55	Cu	0.75	0.5	0.055	0.795	398
49	La	Ca	0.55	Cu	0.9	0.5	0.062	0.788	394
50	La	Ca	0.55	Cu	0.95	0.5	0.079	0.771	386
51	La	Ca	0.75	Cu	0.25	0.5	0.145	0.705	353
52	La	Ca	0.75	Cu	0.5	0.5	0.071	0.779	390
53	La	Ca	0.75	Cu	0.75	0.5	0.052	0.798	399
54	La	Ca	0.75	Cu	0.9	0.5	0.059	0.791	396
55	La	Ca	0.75	Cu	0.95	0.5	0.085	0.765	383
56	La	Ca	0.95	Cu	0.25	0.5	0.12	0.73	365
57	La	Ca	0.95	Cu	0.5	0.5	0.079	0.771	386
58	La	Ca	0.95	Cu	0.75	0.5	0.05	0.8	400
59	La	Ca	0.95	Cu	0.9	0.5	0.059	0.791	396
60	La	Ca	0.95	Cu	0.95	0.5	0.076	0.774	387

[0036]  
[Table 2]

	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極 過電圧 (V)	空気極層－ 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
実施例 61	Sm	Ba	0.55	Fe	0.25	0.5	0.133	0.717	359
62	Sm	Ba	0.55	Fe	0.5	0.5	0.093	0.757	379
63	Sm	Ba	0.55	Fe	0.75	0.5	0.065	0.785	393
64	Sm	Ba	0.55	Fe	0.9	0.5	0.074	0.776	388
65	Sm	Ba	0.55	Fe	0.95	0.5	0.093	0.757	379
66	Sm	Ba	0.75	Fe	0.25	0.5	0.123	0.727	364
67	Sm	Ba	0.75	Fe	0.5	0.5	0.073	0.777	389
68	Sm	Ba	0.75	Fe	0.75	0.5	0.056	0.794	397
69	Sm	Ba	0.75	Fe	0.9	0.5	0.063	0.787	394
70	Sm	Ba	0.75	Fe	0.95	0.5	0.083	0.767	384
71	Sm	Ba	0.95	Fe	0.25	0.5	0.138	0.712	356
72	Sm	Ba	0.95	Fe	0.5	0.5	0.09	0.76	380
73	Sm	Ba	0.95	Fe	0.75	0.5	0.062	0.788	394
74	Sm	Ba	0.95	Fe	0.9	0.5	0.071	0.779	390
75	Sm	Ba	0.95	Fe	0.95	0.5	0.087	0.763	382
76	Sm	Ca	0.55	Fe	0.25	0.5	0.143	0.707	354
77	Sm	Ca	0.55	Fe	0.5	0.5	0.105	0.745	373
78	Sm	Ca	0.55	Fe	0.75	0.5	0.068	0.782	391
79	Sm	Ca	0.55	Fe	0.9	0.5	0.078	0.772	386
80	Sm	Ca	0.55	Fe	0.95	0.5	0.098	0.752	376
81	Sm	Ca	0.75	Fe	0.25	0.5	0.136	0.714	357
82	Sm	Ca	0.75	Fe	0.5	0.5	0.075	0.775	388
83	Sm	Ca	0.75	Fe	0.75	0.5	0.061	0.789	395
84	Sm	Ca	0.75	Fe	0.9	0.5	0.069	0.781	391
85	Sm	Ca	0.75	Fe	0.95	0.5	0.088	0.762	381
86	Sm	Ca	0.95	Fe	0.25	0.5	0.14	0.71	355
87	Sm	Ca	0.95	Fe	0.5	0.5	0.094	0.756	378
88	Sm	Ca	0.95	Fe	0.75	0.5	0.066	0.784	392
89	Sm	Ca	0.95	Fe	0.9	0.5	0.076	0.774	387
90	Sm	Ca	0.95	Fe	0.95	0.5	0.092	0.758	379
91	Sm	Ba	0.55	Cu	0.25	0.5	0.173	0.677	339
92	Sm	Ba	0.55	Cu	0.5	0.5	0.095	0.755	378
93	Sm	Ba	0.55	Cu	0.75	0.5	0.074	0.776	388
94	Sm	Ba	0.55	Cu	0.9	0.5	0.078	0.772	386
95	Sm	Ba	0.55	Cu	0.95	0.5	0.104	0.746	373
96	Sm	Ba	0.75	Cu	0.25	0.5	0.163	0.687	344
97	Sm	Ba	0.75	Cu	0.5	0.5	0.092	0.758	379
98	Sm	Ba	0.75	Cu	0.75	0.5	0.072	0.778	389
99	Sm	Ba	0.75	Cu	0.9	0.5	0.076	0.774	387
100	Sm	Ba	0.75	Cu	0.95	0.5	0.102	0.748	374
101	Sm	Ba	0.95	Cu	0.25	0.5	0.141	0.709	355
102	Sm	Ba	0.95	Cu	0.5	0.5	0.095	0.755	378
103	Sm	Ba	0.95	Cu	0.75	0.5	0.067	0.783	392
104	Sm	Ba	0.95	Cu	0.9	0.5	0.074	0.776	388
105	Sm	Ba	0.95	Cu	0.95	0.5	0.092	0.758	379
106	Sm	Ca	0.55	Cu	0.25	0.5	0.183	0.667	334
107	Sm	Ca	0.55	Cu	0.5	0.5	0.113	0.737	369
108	Sm	Ca	0.55	Cu	0.75	0.5	0.078	0.772	386
109	Sm	Ca	0.55	Cu	0.9	0.5	0.085	0.765	383
110	Sm	Ca	0.55	Cu	0.95	0.5	0.102	0.748	374
111	Sm	Ca	0.75	Cu	0.25	0.5	0.168	0.682	341
112	Sm	Ca	0.75	Cu	0.5	0.5	0.094	0.756	378
113	Sm	Ca	0.75	Cu	0.75	0.5	0.075	0.775	388
114	Sm	Ca	0.75	Cu	0.9	0.5	0.082	0.768	384
115	Sm	Ca	0.75	Cu	0.95	0.5	0.108	0.742	371
116	Sm	Ca	0.95	Cu	0.25	0.5	0.143	0.707	354
117	Sm	Ca	0.95	Cu	0.5	0.5	0.102	0.748	374
118	Sm	Ca	0.95	Cu	0.75	0.5	0.073	0.777	389
119	Sm	Ca	0.95	Cu	0.9	0.5	0.082	0.768	384
120	Sm	Ca	0.95	Cu	0.95	0.5	0.099	0.751	376

[0037]  
[Table 3]

	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極 過電圧 (V)	空気極層－ 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
比較例 1	La	Ba	0.5	Fe	0	0.5	0.362	0.488	244
2	La	Ba	0.5	Fe	0.75	0.5	0.28	0.57	285
3	La	Ba	0.5	Fe	1.0	0.5	0.32	0.53	265
4	La	Ba	0.75	Fe	0	0.5	0.285	0.565	283
5	La	Ba	0.75	Fe	1.0	0.5	0.34	0.51	255
6	La	Ba	1.0	Fe	0	0.5	0.328	0.522	261
7	La	Ba	1.0	Fe	0.75	0.5	0.276	0.574	287
8	La	Ba	1.0	Fe	1.0	0.5	0.351	0.499	250
9	La	Ba	0.5	Cu	0	0.5	0.375	0.475	238
10	La	Ba	0.5	Cu	0.75	0.5	0.286	0.564	282
11	La	Ba	0.5	Cu	1.0	0.5	0.316	0.534	267
12	La	Ba	0.75	Cu	0	0.5	0.295	0.555	278
13	La	Ba	0.75	Cu	1.0	0.5	0.345	0.505	253
14	La	Ba	1.0	Cu	0	0.5	0.342	0.508	254
15	La	Ba	1.0	Cu	0.75	0.5	0.29	0.56	280
16	La	Ba	1.0	Cu	1.0	0.5	0.362	0.488	244
17	La	Ca	0.5	Fe	0	0.5	0.368	0.482	241
18	La	Ca	0.5	Fe	0.75	0.5	0.286	0.564	282
19	La	Ca	0.5	Fe	1.0	0.5	0.321	0.529	265
20	La	Ca	0.75	Fe	0	0.5	0.295	0.555	278
21	La	Ca	0.75	Fe	1.0	0.5	0.351	0.499	250
22	La	Ca	1.0	Fe	0	0.5	0.336	0.514	257
23	La	Ca	1.0	Fe	0.75	0.5	0.289	0.561	281
24	La	Ca	1.0	Fe	1.0	0.5	0.382	0.468	234
25	La	Ca	0.5	Cu	0	0.5	0.386	0.464	232
26	La	Ca	0.5	Cu	0.75	0.5	0.295	0.555	278
27	La	Ca	0.5	Cu	1.0	0.5	0.332	0.518	259
28	La	Ca	0.75	Cu	0	0.5	0.312	0.538	269
29	La	Ca	0.75	Cu	1.0	0.5	0.362	0.488	244
30	La	Ca	1.0	Cu	0	0.5	0.356	0.494	247
31	La	Ca	1.0	Cu	0.75	0.5	0.296	0.554	277
32	La	Ca	1.0	Cu	1.0	0.5	0.392	0.458	229
33	Sm	Ba	0.5	Fe	0	0.5	0.397	0.453	227
34	Sm	Ba	0.5	Fe	0.75	0.5	0.315	0.535	268
35	Sm	Ba	0.5	Fe	1.0	0.5	0.355	0.495	248
36	Sm	Ba	0.75	Fe	0	0.5	0.32	0.53	265
37	Sm	Ba	0.75	Fe	1.0	0.5	0.375	0.475	238
38	Sm	Ba	1.0	Fe	0	0.5	0.363	0.487	244
39	Sm	Ba	1.0	Fe	0.75	0.5	0.311	0.539	270
40	Sm	Ba	1.0	Fe	1.0	0.5	0.386	0.464	232
41	Sm	Ba	0.5	Cu	0	0.5	0.41	0.44	220
42	Sm	Ba	0.5	Cu	0.75	0.5	0.321	0.529	265
43	Sm	Ba	0.5	Cu	1.0	0.5	0.351	0.499	250
44	Sm	Ba	0.75	Cu	0	0.5	0.33	0.52	260
45	Sm	Ba	0.75	Cu	1.0	0.5	0.38	0.47	235
46	Sm	Ba	1.0	Cu	0	0.5	0.377	0.473	237
47	Sm	Ba	1.0	Cu	0.75	0.5	0.325	0.525	263
48	Sm	Ba	1.0	Cu	1.0	0.5	0.397	0.453	227
49	Sm	Ca	0.5	Fe	0	0.5	0.403	0.447	224
50	Sm	Ca	0.5	Fe	0.75	0.5	0.321	0.529	265

[0038]

[Table 4]

	空気極層					電流密度 (A/cm <sup>2</sup> )	空気極 過電圧 (V)	空気極層— 燃料極層間 の電圧 (V)	発電電力 密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
	元素 Ln1	元素 Ln2	x	元素 A	y				
比較例51	Sm	Ca	0.5	Fe	1.0	0.5	0.356	0.494	247
52	Sm	Ca	0.75	Fe	0	0.5	0.33	0.52	260
53	Sm	Ca	0.75	Fe	1.0	0.5	0.386	0.464	232
54	Sm	Ca	1.0	Fe	0	0.5	0.371	0.479	240
55	Sm	Ca	1.0	Fe	0.75	0.5	0.324	0.526	263
56	Sm	Ca	1.0	Fe	1.0	0.5	0.417	0.433	217
57	Sm	Ca	0.5	Cu	0	0.5	0.421	0.429	215
58	Sm	Ca	0.5	Cu	0.75	0.5	0.33	0.52	260
59	Sm	Ca	0.5	Cu	1.0	0.5	0.367	0.483	242
60	Sm	Ca	0.75	Cu	0	0.5	0.347	0.503	252
61	Sm	Ca	0.75	Cu	1.0	0.5	0.397	0.453	227
62	Sm	Ca	1.0	Cu	0	0.5	0.391	0.459	230
63	Sm	Ca	1.0	Cu	0.75	0.5	0.331	0.519	260
64	Sm	Ca	1.0	Cu	1.0	0.5	0.427	0.423	212

[0039] In the examples 1-64 of a comparison, the air pole overvoltage was high and the electrical potential difference and generated output consistency between air electrode layer-fuel electrode layers were low so that clearly from Table 1 - 4. To these, in the examples 1-120, the air pole overvoltage became low and the electrical potential difference and generated output consistency between air electrode layer-fuel electrode layers became high. It turned out that a voltage drop [ in / in the direction of examples 1-120 / an air electrode layer ] becomes small, and the output characteristics of a fuel cell improve from the examples 1-64 of a comparison by this.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, as stated above, a cel is constituted by pinching an electrolyte layer in a fuel electrode layer and an air electrode layer, since an air electrode layer is an oxide ion mixed conductor, atomization of the oxygen molecule in air and the fall of ionization reaction resistance arise by existence of an air electrode layer, ionization of an oxygen molecule is promoted, and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Consequently, it can become possible to make small the voltage drop in an air electrode layer, and the output characteristics of a fuel cell can be raised.

[0041] Moreover, an electrolyte layer is an oxide ion conductor, an air electrode layer is an oxide ion mixed conductor, if an interlayer is formed in the interface by the side of the air electrode layer of an electrolyte layer, since ionization reaction resistance of the oxygen molecule by the side of an air electrode layer will fall by existence of the interlayer between electrolyte layer-air electrode layers, ionization of an oxygen molecule is promoted and it is thought that an air pole overvoltage decreases. Moreover, since the contact nature of an electrolyte layer and an air electrode layer improves by existence of an interlayer, it is thought that an air pole overvoltage decreases. Consequently, since the voltage drop in an air electrode layer can be made small, the output characteristics of a fuel cell can be improved. Furthermore, an interlayer's thickness can be set as the range of 0.1-20 micrometers, or the presentation expressed with a general formula ( $Ln_{31-x-b-c}Ln_{4x}Ln_{1b}Ln_{2c}Ga_{1-y-z-f-g}C_{1y}C_{2z}Co_{f}AgO_{3+d}$ ) in an interlayer, then the above-mentioned effectiveness can be more notably done so.

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] The important section cross-section block diagram showing the solid acid ghost mold fuel cell of the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] The A section expanded sectional view of drawing 1 .

[Drawing 3] The sectional view corresponding to drawing 1 which shows the 2nd operation gestalt of this invention.

[Drawing 4] The circuit mimetic diagram of the current interruption method for evaluating the air pole overvoltage of the fuel cell of an example and the example of a comparison etc.

**[Description of Notations]**

11 41 Solid acid ghost mold fuel cell

12 42 Cel

13 Fuel Electrode Layer

14 Air Electrode Layer

16 Electrolyte Layer

16a Interlayer

---

[Translation done.]

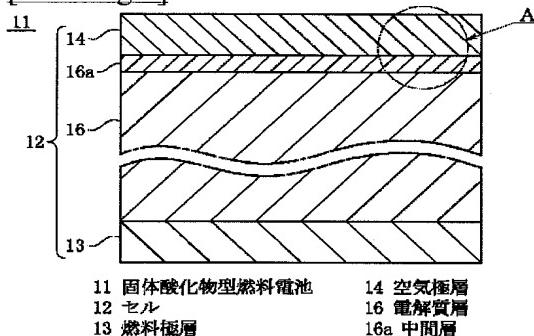
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

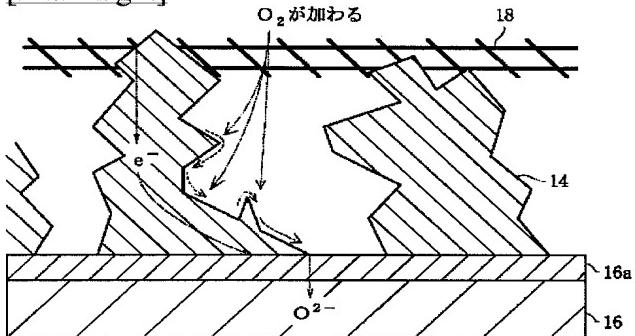
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

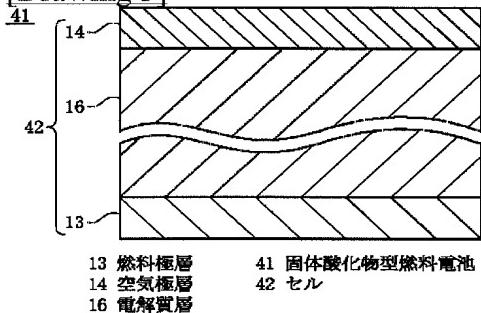
## [Drawing 1]



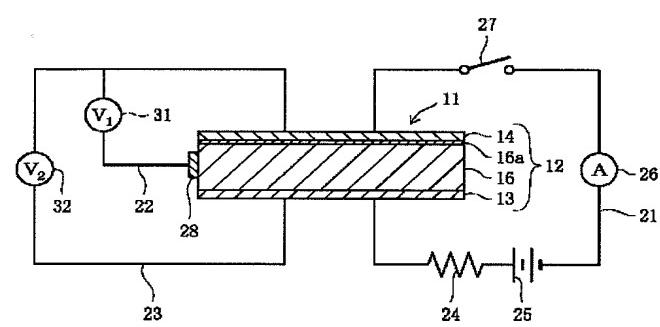
## [Drawing 2]



## [Drawing 3]



## [Drawing 4]



[Translation done.]